



**Escola de Camins**

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

## Codigestió anaeròbia de microalgues i subproductes agrícoles

Treball realitzat per:

**Javier Baronet Díaz**

Dirigit per:

**Ivet Ferrer Martí**

**Maria Solé Bundó**

Grau en:

**Enginyeria Civil**

Barcelona, Juny 2016

Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental

**TREBALL FINAL DE GRAU**

## RESUM

El tractament de les aigües residuals en llacunes d'alta càrrega és una bona alternativa als sistemes convencionals de tractament. A més de millorar la qualitat de l'aigua, aquests sistemes produeixen biomassa algal aprofitant la simbiosi entre els bacteris heteròtrofs i les microalgues. Gràcies a l'energia solar aquestes microalgues realitzen la fotosíntesi i produeixen oxigen que utilitzen els bacteris heteròtrofs per degradar la matèria orgànica present en l'aigua residual.

Diferents estudis corroboren que aquesta biomassa algal obtinguda en llacunes d'alta càrrega permet obtenir energia en forma de biogàs a partir del procés de digestió anaeròbia. No obstant, aquest presenta diferents limitacions que es poden contrarestar amb l'aplicació de pretractaments i amb l'addició d'altres substrats.

En aquest estudi es va avaluar la millora en la producció de biogàs que produïa la codigestió anaeròbia del substrat resultant d'introduir palla de blat a les microalgues en un percentatge del 50% de sòlids volàtils respecte de la digestió de les microalgues com a únic substrat. A més, es va estudiar l'efecte d'aplicar un pretractament termoquímic a la mescla abans de realitzar la codigestió. Per realitzar l'estudi es van utilitzar tres digestors anaerobis a escala de laboratori.

Amb la codigestió dels dos substrats es va obtenir una millora en la producció de biogàs. Mentre que el digester que s'alimentava amb microalgues tenia una producció específica de 0.14 L CH<sub>4</sub>/g SV, el de la codigestió produïa 0.16 L CH<sub>4</sub>/g SV, el que es tradueix en un augment del 16%. Aquesta millora encara era més evident si s'aplicava el pretractament termoquímic. En aquest cas la producció específica de metà assolí els 0.19 L CH<sub>4</sub>/g SV, el que representa un augment del 23% respecte del reactor de la codigestió sense tractament previ i un augment del 39% respecte del reactor de la digestió de microalgues únicament.

En termes energètics es va realitzar un balanç per avaluar la seva possible implantació a gran escala. El reactor de la codigestió era més eficient en termes energètics que el reactor on s'aplicava el pretractament, ja que aquest necessita una gran aportació extra d'energia. En termes d'energia elèctrica els dos reactors tenien balanços positius però, en el cas de l'energia tèrmica, la produïda en el reactor del pretractament no cobria la despesa calorífica inicial. No obstant, en termes globals ambdós reactors produïen un excedent d'energia, que era del 7% en el cas de la codigestió amb pretractament termoquímic i del 35% sense el pretractament.

## RESUMEN

El tratamiento de las aguas residuales en lagunas de alta carga es una buena alternativa a los sistemas convencionales de tratamiento. Además de mejorar la calidad del agua, estos sistemas producen biomasa algal aprovechando la simbiosis entre las bacterias heterótrofas y las microalgas. Gracias a la energía solar estas microalgas realizan la fotosíntesis y producen oxígeno que utilizan las bacterias heterótrofas para degradar la materia orgánica presente en el agua.

Diferentes estudios corroboran que esta biomasa algal obtenida en lagunas de alta carga permite obtener energía en forma de biogás a partir del proceso de digestión anaerobia. No obstante, éste presenta diferentes limitaciones que se pueden contrarrestar con la aplicación de pretratamientos y con la adición de otros sustratos.

En este estudio se evaluó la mejora en la producción de biogás que producía la codigestión anaerobia del sustrato resultante de introducir paja de trigo a las microalgas en un porcentaje del 50% de sólidos volátiles respecto de la digestión de las microalgas como único sustrato. Además, se estudió el efecto de aplicar un pretratamiento termoquímico a la mezcla antes de realizar la codigestión. Para realizar el estudio se utilizaron tres digestores anaerobios a escala de laboratorio.

Con la codigestión de los dos sustratos se obtuvo una mejora en la producción de biogás. Mientras que el digestor que se alimentaba con microalgas tenía una producción específica de 0.14 L CH<sub>4</sub>/ g SV, el de la codigestión producía 0.16 L CH<sub>4</sub>/ g SV, lo que se traduce en un aumento del 16%. Esta mejora todavía era más evidente si se aplicaba el pretratamiento termoquímico. En este caso la producción específica de metano alcanzaba los 0.19 L CH<sub>4</sub>/ g SV, lo que representa un aumento del 23% respecto del reactor de la codigestión sin tratamiento previo y un aumento del 39% respecto del reactor de la digestión de microalgas únicamente.

En términos energéticos se realizó un balance para evaluar la posible implantación del experimento a gran escala. El reactor de la codigestión era más eficiente en términos energéticos que el reactor dónde se aplicaba el pretratamiento, puesto que éste necesita una gran aportación extra de energía. En términos de energía eléctrica los dos reactores tenían balances positivos pero, en el caso de la energía térmica, la producida en el reactor del pretratamiento no cubría el gasto calorífico inicial. No obstante, en términos globales ambos reactores producían un excedente de energía, que era del 7% en el caso de la codigestión con pretratamiento termoquímico y del 35% sin el pretratamiento.

## ABSTRACT

The treatment of wastewater in high rate algal ponds is a good alternative to conventional systems. In addition to an improvement in the quality of the water, these systems produce algal biomass from the symbiosis between heterotrophic bacteria and microalgae. Thanks to solar energy these microalgae perform the photosynthesis and produce oxygen that is used by heterotrophic bacteria to degrade the organic matter of the wastewater.

Different studies corroborate that is possible to obtain energy in the form of biogas from the anaerobic digestion process of this algal biomass obtained in high rate algal ponds. However, it presents different limitations that can be counteracted by applying pretreatments and by adding other substrates.

This study evaluated the improvement in the biogas production obtained by anaerobic co-digestion of the substrate resulting from mixing wheat straw and microalgae at a rate of 50% of volatile solids in comparison with the digestion of microalgae. Furthermore, the effect of applying a thermochemical pretreatment to the substrate was also studied. The process was carried out in laboratory scale anaerobic digesters.

With the co-digestion an improvement in the biogas production was obtained. While the digester fed with microalgae had a methane yield of 0.14 L CH<sub>4</sub>/ g SV, the co-digestion produced 0.16 L CH<sub>4</sub>/ g SV, resulting in an increase of 16%. This improvement was even more evident if the thermochemical pretreatment was applied. In this case the methane yield reached a value of 0.19 L CH<sub>4</sub> / g VS, representing an increase of 23% compared to the co-digestion reactor without pretreatment and an increase of 39% in comparison with the microalgae reactor.

In terms of energy, a balance was carried out to evaluate the possible implementation of this process at large-scale. The co-digestion reactor was more efficient than the reactor where the pretreatment was applied, since it needs an extra energy input. In terms of power both reactors had a positive balance but, considering thermal energy, the pretreatment reactor did not cover the initial heat input. However, in global terms both reactors produced excess energy, which was 7% in the case of co-digestion with thermochemical pretreatment and 35% without pretreatment.

# INDEX

1. INTRODUCCIÓ.....	9
2. ESTAT DE L'ART.....	10
2.1. Tractament d'aigües residuals i producció de microalgues mitjançant llacunes d'alta càrrega.....	10
2.2. Producció d'energia a partir de microalgues .....	12
2.2.1. Digestió anaeròbia: fases i paràmetres operacionals .....	13
2.2.2. Producció de biogàs a partir de microalgues .....	17
2.3. Limitacions i estratègies de millora de la digestió anaeròbia de microalgues.....	19
2.3.1. Pretractaments.....	20
2.3.2. Codigestió amb altres substrats .....	22
3. OBJECTIUS .....	23
4. MATERIALS I MÈTODES .....	24
4.1. Llacunes d'alta càrrega.....	24
4.2. Digestors anaerobis.....	25
4.3. Preparació de l'aliment .....	26
4.3.1. Microalgues .....	27
4.3.2. Palla de blat .....	28
4.3.3. Pretractament termoquímic .....	30
4.4. Mètodes analítics de control.....	31
4.4.1. Sòlids totals i volàtils .....	31
4.4.2. Demanda química d'oxigen.....	33
4.4.3. Nitrogen amoniacal .....	35
4.4.4. pH .....	37
4.4.5. Composició del biogàs.....	37
4.4.6. Carboni orgànic i nitrogen totals.....	39
4.5. Quantificació del biogàs .....	41
4.5.1. Producció i rendiment de metà.....	41
4.6. Estudi energètic.....	42
4.6.1. Característiques de l'estudi .....	42
4.6.2. Energia tèrmica consumida .....	44
4.6.3. Energia elèctrica consumida .....	45
4.6.4. Energia produïda .....	46

4.6.5. Balanç energètic .....	47
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	48
5.1. Caracterització de les mostres .....	48
5.1.1. Concentració i eliminació de sòlids volàtils.....	50
5.1.2. Demanda química d'oxigen.....	52
5.1.3. Concentració de nitrogen amoniacal .....	52
5.1.4. Valor del pH.....	53
5.1.5. Composició del biogàs.....	54
5.1.6. Anàlisi del carboni orgànic i nitrogen totals.....	55
5.2. Producció de biogàs .....	55
5.2.1. Producció específica de metà diària .....	56
5.2.2. Producció específica de metà setmanal.....	56
5.2.3. Producció de metà global del procés .....	57
5.3. Viabilitat energètica .....	60
5.3.1. Eficiència de conversió de l'energia .....	60
5.3.2. Balanç energètic.....	61
5.3.3. Viabilitat econòmica del pretractament .....	63
6. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS.....	64
6.1. Conclusions .....	64
6.2. Recomanacions .....	65
BIBLIOGRAFIA.....	66

## INDEX DE FIGURES

<b>Figura 2.1.</b> Llacunes d'alta càrrega a Hawaii (Cyanotech, 2015).	11
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de la simbiosi entre microalgues i bacteris (OILGAE, 2014).	12
<b>Figura 2.3.</b> Fases de la digestió anaeròbia amb els corresponents microorganismes i compostos produïts (Flotats, 2008).	14
<b>Figura 2.4.</b> Creixement de microorganismes en relació amb la temperatura (Lettinga et al., 2001).	17
<b>Figura 4.1.</b> Fases del tractament d'aigües residuals a la planta del GEMMA.	24
<b>Figura 4.2.</b> Llacunes d'alta càrrega del GEMMA.	25
<b>Figura 4.3.</b> Digestor anaerobi connectat al sistema de vasos comunicants per la producció de biogàs.	26
<b>Figura 4.4.</b> Microalgues en decantació en cons Imhoff a l'interior d'un refrigerador.	27
<b>Figura 4.5.</b> Palla de blat.	29
<b>Figura 4.6.</b> Ampolles de Pyrex amb l'aliment preparat per introduir a l'estufa.	30
<b>Figura 4.7.</b> Estufa amb les ampolles a l'interior sobre la placa d'agitació.	30
<b>Figura 4.8.</b> Mufla.	32
<b>Figura 4.9.</b> Dessecador.	32
<b>Figura 4.10.</b> Balança de precisió.	32
<b>Figura 4.11.</b> Estufa.	32
<b>Figura 4.12.</b> Graella amb els tubs de DQO.	33
<b>Figura 4.13.</b> Placa calefactora.	33
<b>Figura 4.14.</b> Espectrofotòmetre.	34
<b>Figura 4.15.</b> Centrífuga.	35
<b>Figura 4.16.</b> Bomba de filtració.	35
<b>Figura 4.17.</b> Erlenmeyers.	36
<b>Figura 4.18.</b> Espectrofotòmetre.	36
<b>Figura 4.19.</b> pH-metre.	37
<b>Figura 4.20.</b> Cromatògraf de gasos.	39
<b>Figura 4.21.</b> Analitzador de carboni i nitrogen totals.	40
<b>Figura 4.22.</b> Homogeneïtzador.	40
<b>Figura 4.23.</b> Funcionament dels reactors d'estudi (Ferrer et al., 2009).	43
<b>Figura 5.1.</b> Imatge microscòpica de la biomassa algal.	49
<b>Figura 5.2.</b> Ampliació de <i>Chlorella sp.</i>	49

<b>Figura 5.3.</b> Ampliació de diatomea.	49
<b>Figura 5.4.</b> Ampliació de <i>Scenedesmus sp.</i>	49
<b>Figura 5.5.</b> Variació temporal del percentatge de sòlids volàtils de les mostres.	50
<b>Figura 5.6.</b> Variació temporal de l'eliminació de sòlids volàtils dels digestors.	51
<b>Figura 5.7.</b> Valors mitjans i desviació estàndard del nitrogen amoniacal.	53
<b>Figura 5.8.</b> Percentatge de metà al biogàs produït.	54
<b>Figura 5.9.</b> Variació temporal de la producció específica de metà.	56
<b>Figura 5.10.</b> Variació temporal de la producció específica de metà durant un temps de retenció hidràulic.	57
<b>Figura 5.11.</b> Eficiències d'un sistema de cogeneració en funció de la potència primària.	60



## INDEX DE TAULES

<b>Taula 2.1.</b> Composició i producció de metà de diferents espècies de microalgues (Becker, 2004).	18
<b>Taula 4.1.</b> Proporcions dels aliments corresponents a cada digestor.	27
<b>Taula 4.2.</b> Concentracions de sòlids de la palla de blat.	29
<b>Taula 4.3.</b> Paràmetres emprats en el balanç energètic.	43
<b>Taula 5.1.</b> Caracterització de les mostres.	48
<b>Taula 5.2.</b> Eliminació de sòlids volàtils.	52
<b>Taula 5.3.</b> pH de les mostres.	53
<b>Taula 5.4.</b> pH de l'afluent del reactor de codigestió amb pretractament.	54
<b>Taula 5.5.</b> Percentatge de metà en el biogàs produït.	55
<b>Taula 5.6.</b> Proporcions de carboni orgànic i nitrogen totals.	55
<b>Taula 5.7.</b> Producció global dels digestors.	57
<b>Taula 5.8.</b> Comparació entre paràmetres.	58
<b>Taula 5.9.</b> Eficiències del sistema de cogeneració i pèrdues.	61
<b>Taula 5.10.</b> Resultats del balanç d'energia tèrmica.	61
<b>Taula 5.11.</b> Resultats del balanç d'energia elèctrica.	62
<b>Taula 5.12.</b> Resultats del balanç global de cogeneració.	62
<b>Taula 5.13.</b> Resultats del balanç econòmic.	63

# 1. INTRODUCCIÓ

El model energètic basat en l'ús de combustibles fòssils es troba en el punt de mira des de fa dècades a causa del seu impacte ambiental. Efectes sobre el planeta com l'escalfament global o la contaminació de l'atmosfera a conseqüència de l'emissió de gasos d'efecte hivernacle han despertat la necessitat de millorar i reemplaçar aquest model abans que la situació esdevingui irreversible. Això ha fet proliferar l'estudi i aplicació de noves energies alternatives i renovables per reduir la dependència dels combustibles fòssils que, a més de ser contaminants, són limitats i acabaran esgotant-se a mig termini.

D'altra banda, una altra de les preocupacions mediambientals més importants avui en dia és la contaminació dels rius i aqüífers que abasten d'aigua la població i que són l'ecosistema d'infininitat d'espècies. L'activitat humana altera perjudicialment la qualitat d'aquestes aigües que han de ser tractades abans de ser retornades novament al medi.

Les microalgues han esdevingut una de les solucions als dos problemes citats anteriorment, ja que d'una banda poden contribuir a la depuració de les aigües residuals, alhora que es presenten com una font d'energia alternativa a partir de la seva digestió anaeròbia. La biomassa algal s'obté en processos de depuració d'aigües mitjançant un cultiu simbiòtic de microalgues i bacteris. La digestió anaeròbia d'aquesta biomassa, que consisteix en degradar microbiològicament la matèria orgànica en absència d'oxigen, comporta l'obtenció d'un biogàs format bàsicament per metà.

No obstant, la digestió anaeròbia de les microalgues presenta certes limitacions que condicionen el rendiment de metà produït, degudes bàsicament a les característiques de les seves parets cel·lulars i a la presència de certs compostos tòxics i inhibidors. Com a solució a aquestes restriccions, s'han estudiat els processos de codigestió de les microalgues amb altres substrats, així com el pretractament dels mateixos per tal d'aconseguir millors rendiments de producció de biogàs.

Així doncs, amb aquest estudi es pretén contribuir a la solució de la problemàtica presentada anteriorment mitjançant una font d'energia renovable que està estretament relacionada amb la depuració d'aigües residuals. Per a fer-ho s'ha analitzat la codigestió de microalgues obtingudes en llacunes d'alta càrrega juntament amb residus agrícoles per augmentar la seva digestibilitat i compensar altres carències que presenta la seva digestió com a únic substrat. A més, s'ha estudiat l'aplicació d'un pretractament termoquímic amb òxid de calci per millorar la biodegradabilitat dels substrats. Amb tot això s'espera obtenir un major rendiment de metà.

## 2. ESTAT DE L'ART

### 2.1. Tractament d'aigües residuals i producció de microalgues mitjançant llacunes d'alta càrrega

Les microalgues són un tipus de biomassa que permet generar energia d'una manera sostenible. A més, la seva producció és senzilla i es pot dur a terme en nombrosos ambients, sense necessitar grans instal·lacions i equipaments. El seu creixement depèn, en gran part, de l'aportació de nutrients a la qual estiguin sotmeses. És per això que un dels mètodes de producció de microalgues resideix en les plantes de tractament d'aigües residuals, on aquestes aporten nutrients alhora que les microalgues redueixen la contaminació de les aigües.

Les aigües residuals són el resultat de l'ús domèstic, comercial i industrial de l'aigua i també poden incloure aigües de pluja recollides per les xarxes de clavegueram. Contenen contaminants com poden ser nutrients, matèria orgànica o elements patògens. Aquests són perjudicials per al medi ambient i especialment per als ecosistemes aquàtics. La natura té sistemes d'autodepuració per fer front a aquest tipus de contaminants a petita escala però habitualment aquests es troben en quantitats massa elevades. La pèrdua de qualitat de l'aigua dels rius i llacs pot donar lloc a la seva eutrofització, és a dir, a la proliferació de microalgues amb el conseqüent efecte sobre la biodiversitat de la zona. És per això que les aigües residuals han de passar un procés de tractament, per tal de ser novament retornades al medi amb la millor qualitat possible.

Per eliminar els contaminants de les aigües residuals hi ha diversos sistemes de depuració que es classifiquen en convencionals i naturals. Els més antics són els sistemes convencionals, també anomenats intensius. Aquests estan formats per nombrosos equips i sistemes electromecànics que requereixen una gran quantitat d'energia. El procés de tractament és ràpid (es realitza en unes hores), però té un cost d'explotació i manteniment molt elevat. Requereixen petites superfícies i és per això que són els sistemes més utilitzats en grans nuclis de població, ja que permeten optimitzar l'espai. Un dels grans inconvenients d'aquests és la baixa integració dels sistemes en el medi amb inconvenients com la producció de males olors o el propi impacte visual.

Com a alternativa a aquests van sorgir els sistemes naturals o extensius, que funcionen mitjançant l'ús d'energies renovables, tals com l'energia solar. Els seus costos són més baixos que en els sistemes convencionals a tots els nivells, des del projecte al manteniment i el consum energètic. Com a contraposició, els processos de tractament són més lents, amb una duració de diversos dies, setmanes o mesos. A més, requereixen una gran superfície lliure, tot i que en els últims anys s'estan optimitzant aquests sistemes per tal de disminuir l'àrea necessària. No obstant, són més respectuosos amb el medi, integrant-se en el mateix i contaminant menys que els sistemes convencionals. Aquest tipus de tractament és adequat per a petits nuclis de població, inferiors a 2000 habitants equivalents, amb moltes hores de sol al llarg de l'any.

Un exemple de sistemes naturals són les llacunes, que utilitzen algues, bacteris, vegetació i fauna pròpia del medi per realitzar el procés de depuració (García et al., 1998). Són grans instal·lacions que funcionen amb l'energia provinent de la llum solar. A més, la seva construcció i instal·lació són senzilles, alhora que els costos de manteniment i explotació són mínims (Puigagut et al., 2007).

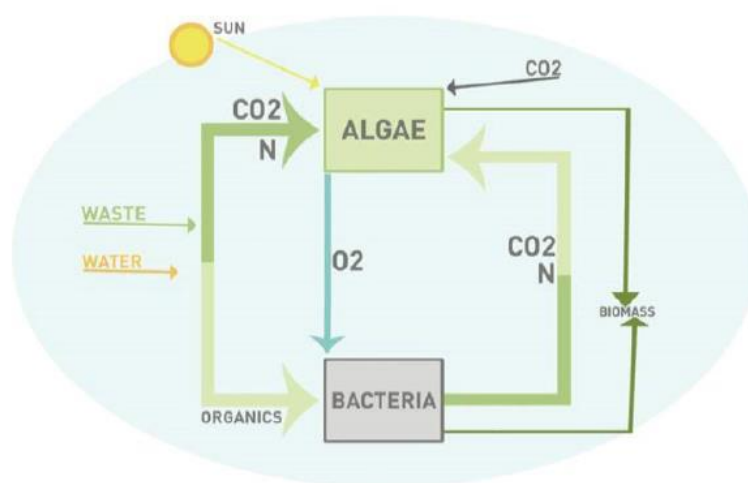
Com alternativa a les llacunes convencionals, van sorgir a la dècada de 1960 les anomenades llacunes d'alta càrrega (Figura 2.1), conegudes per les sigles HRAP del seu nom en anglès, High Rate Algal Pond. Aquests sistemes són una combinació de les llacunes convencionals i els reactors de flux en pistó. Els principals avantatges que introdueixen són la reducció de l'àrea necessària, un dels principals problemes dels sistemes naturals, i la millora de la sedimentació i eliminació de la biomassa (Oswald, 1995). La presència d'un dispositiu d'agitació contínua, amb una velocitat de gir d'entre 0.15 i 0.3 m/s, evita la seva sedimentació i promou la formació de flòculs, que facilitaran la separació de la biomassa algal per decantació. A més, facilita que tota la matèria orgànica estigui exposada a la llum solar, ja que amb un temps d'exposició instantani ja és suficient per a la transformació dels fotons en energia per assimilar el nutrient, que es produeix de forma immediata (Sutherland et al., 2014). La profunditat dels tancs oscil·la entre els 0.3 i els 0.6 metres, essent inferior a la de les llacunes convencionals. L'elevada concentració de nutrients a les aigües residuals, juntament amb totes les millores exposades anteriorment, provoca una major producció de biomassa algal. Això es tradueix en una reducció del temps de retenció hidràulic, d'uns 4 a 8 dies (Park et al., 2011), respecte a les llacunes convencionals, on aquest temps sol oscil·lar entre els 30 i 60 dies (Faleschini et al., 2012). Aquesta disminució és la que permet reduir la superfície necessària. Finalment, la qualitat de l'aigua obtinguda també és millor que en els altres sistemes, ja que l'eliminació de nutrients és més eficient.



**Figura 2.1.** Llacunes d'alta càrrega a Hawaii (Cyanotech, 2015).

En les llacunes d'alta càrrega es duu a terme el tractament secundari de les aigües residuals, que consisteix en convertir la matèria orgànica dissolta en matèria orgànica particulada per tal de facilitar la seva extracció. Aquest procés es basa en la simbiosi entre microalgues i bacteris

heteròtrofs aeròbics (Figura 2.2). Les microalgues realitzen la fotosíntesi gràcies a l'exposició solar i produeixen oxigen. Els bacteris aerobis heteròtrofs utilitzen aquest oxigen per descompondre la matèria orgànica biodegradable dissolta en l'aigua. D'aquesta reacció s'obtenen compostos inorgànics, com són el diòxid de carboni i compostos de fòsfor (ortofosfat) i nitrogen (amoníac). Aquests compostos seran alhora aprofitats com a nutrients per les microalgues per al seu creixement. D'aquesta manera, la demanda bioquímica d'oxigen (DBO) de les aigües residuals disminueix, és a dir, es redueix la quantitat de matèria present en l'aigua que pot ser oxidada biològicament. Amb la seva reducció també disminueix el grau de contaminació de l'aigua, millorant la seva qualitat.



**Figura 2.2.** Esquema de la simbiosi entre microalgues i bacteris (OILGAE, 2014).

A part d'aconseguir una aigua amb una qualitat alta, amb l'ús de les llacunes d'alta càrrega es persegueix la maximització de la producció de biomassa algal. Aquests sistemes produeixen unes microalgues amb un alt rati de creixement, alhora que el període de generació és força curt. En un dia es poden produir fins a  $40 \text{ g/m}^2$ , és a dir, per cada  $2.5 \text{ m}^3$  d'aigües residuals es pot produir 1 kg de microalgues amb un contingut de nitrogen del 7% (Mehrabadi et al., 2015).

## 2.2. Producció d'energia a partir de microalgues

Les microalgues produïdes en les llacunes d'alta càrrega estan formades bàsicament per carboni, nitrogen i fòsfor, així com ferro, cobalt i zinc en menors proporcions. La composició varia en funció del tipus d'espècies que hi predominen, així com de factors mediambientals com la temperatura, l'exposició solar, els nutrients o la quantitat de diòxid de carboni. No obstant, en tots els casos les proteïnes, lípids i carbohidrats són els components principals. La proporció major sol ser la de proteïnes, que pot arribar al 50%. Els hidrats de carboni i els lípids

poden representar entre un 10 i un 20% del total cadascuns (Brown et al., 1997). L'elevada proporció de proteïnes fa que la seva relació carboni/nitrogen sigui baixa.

Precisament la seva composició fa que tinguin valors calorífics d'uns 20 MJ/t i, per tant, un alt potencial per a la producció de biocombustibles (Park et al., 2011). Aquest fet presenta nombrosos avantatges per al medi, alhora que complementa la resta d'energies renovables. Entre els productes que es poden obtenir a partir d'aquests cultius hi ha el biodièsel, que s'obté a partir de l'extracció de lípids, els components amb més capacitat per a produir energia (Craggs et al., 2011), o el bioetanol, que s'obté a partir de la fermentació dels carbohidrats. Ambdós mètodes requereixen altes concentracions de lípids i carbohidrats respectivament, mentre que les microalgues obtingudes en les llacunes solen tenir concentracions relativament baixes. És per això que es requereix una gran despesa energètica per a obtenir aquests components mitjançant processos de sedimentació o l'addició de productes químics que afavoreixin l'increment d'aquestes concentracions. Un altre producte que es pot obtenir a partir de les microalgues és el biogàs, que és el resultat d'un procés de digestió anaeròbia. En aquest cas es tracta d'un procés més senzill i que no necessita una alta concentració de la biomassa. És per això que és el mètode òptim d'obtenció d'energia per a microalgues amb una concentració de lípids inferior al 40% (Sialve et al., 2009).

### 2.2.1. Digestió anaeròbia: fases i paràmetres operacionals

La digestió anaeròbia és un procés biològic que consisteix en la descomposició de matèria biodegradable o substrat en compostos més simples en absència total d'oxigen gràcies a l'acció de determinats grups de microorganismes. Com a resultat s'obtenen diversos gasos, principalment diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) i metà ( $\text{CH}_4$ ), que podran ser utilitzats com a biocombustible (Mussgnug et al., 2010), i un residu orgànic anomenat digestat. El procés es duu a terme en reactors tancats que permeten controlar els diferents paràmetres d'operació, com poden ser la temperatura o el pH.

El biogàs que s'obté està format principalment per metà (60-70%) i diòxid de carboni (30-40%), amb petites proporcions d'altres components com hidrogen ( $\text{H}_2$ ), amoníac ( $\text{NH}_3$ ), monòxid de carboni ( $\text{CO}$ ), oxigen ( $\text{O}_2$ ), àcid sulfhídric ( $\text{H}_2\text{S}$ ) o vapor d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Les proporcions de cada component depenen de la matèria que es digereix i també del procés. Depenent de la quantitat de metà del gas, el poder calorífic del biocombustible també variarà. Per a un biogàs amb un 60% de metà, el poder calorífic és de 5500 kcal/Nm<sup>3</sup>, valor comparable al del gas natural, que és lleugerament superior (IDAE, 2007). A partir d'aquests gasos es pot obtenir bàsicament energia tèrmica però també energia elèctrica (Flotats i Sarquella, 2008).

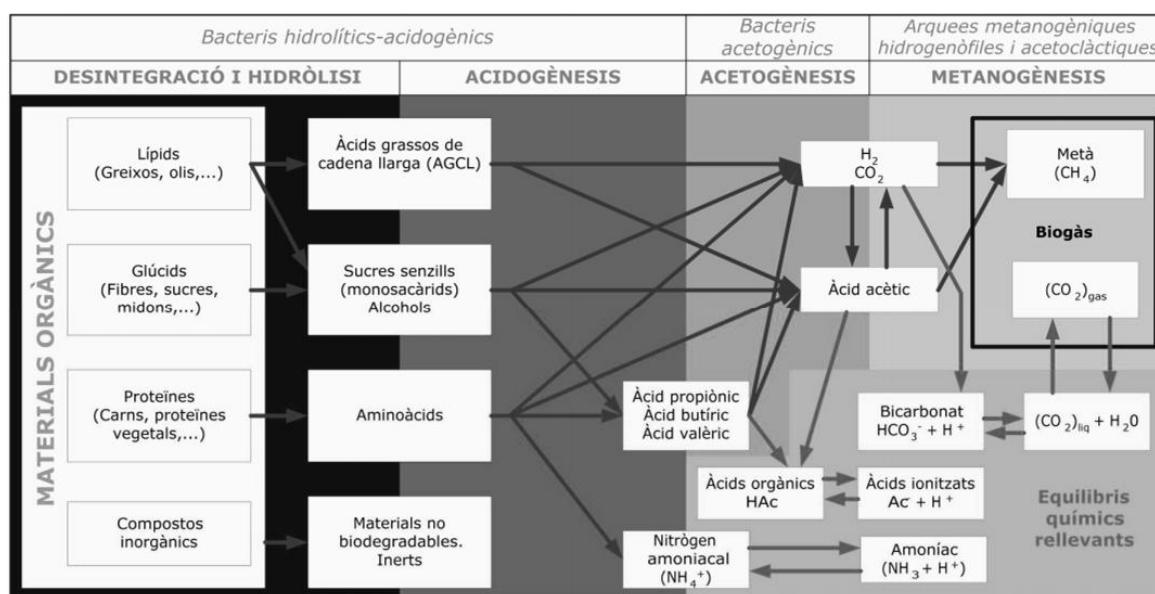
Pel que fa al digestat, està format per diversos minerals com sodi, potassi, fòsfor o calci, així com compostos difícils de degradar. En general es tracta d'un residu força estabilitzat i es pot utilitzar com a fertilitzant o esmena orgànica per al sòl (Flotats i Sarquella, 2008).

La digestió anaeròbia controlada és un dels processos més adequats per a la reducció d'emissions de gasos d'efecte hivernacle deguts al sector primari. A més, permet l'aprofitament energètic dels residus orgànics i millora les característiques dels fertilitzants que

se n'obtenen. És un procés aplicable a un gran ventall de substrats, des de residus orgànics municipals o industrials a dejeccions ramaderes.

### Fases de la digestió anaeròbia

La descomposició de la matèria en el procés de digestió anaeròbia es duu a terme en diverses fases (Figura 2.3) en les quals intervenen diferents tipus de microorganismes però que es produeixen de manera simultània. Aquestes poblacions tenen diferents metabolismes i velocitats de creixement. Així doncs, cada fase té una velocitat de reacció que variarà en funció de la composició del substrat. La velocitat total del procés ve determinada per la de l'etapa més lenta, que serà diferent en cada cas.



**Figura 2.3.** Fases de la digestió anaeròbia amb els corresponents microorganismes i compostos produïts (Flotats, 2008).

La primera fase és la hidròlisi, que consisteix en la degradació dels compostos orgànics o polímers en compostos solubles o monòmers, que podran travessar la membrana cel·lular i ser utilitzats pels microorganismes com a font d'energia. Es duu a terme a través d'enzims extracel·lulars produïts pels bacteris que converteixen els hidrats de carboni en alcohols i monosacàrids, els lípids en àcids grassos de cadena llarga i les proteïnes en pèptids i aminoàcids. Si la matèria orgànica dels residus es troba en forma particulada, la hidròlisi serà l'etapa limitant del procés. Els microorganismes involucrats en la hidròlisi, dels gèneres *Cellulomonas*, *Clostridium* i *Pseudomonas*, solen ser facultatius, és a dir, que poden estar en ambients aerobis i anaerobis indistintament.

La segona fase és l'acidogènesi, que consisteix en la fermentació de les molècules orgàniques solubles obtingudes durant la hidròlisi donant lloc a diversos compostos. D'una banda, s'obtenen àcid acètic, àcid fòrmic o hidrogen, que podran ser utilitzats directament pels bacteris metanogènics. D'altra banda, s'obtenen compostos que seran oxidats en

l'acetogènesi, com per exemple els àcids butíric, valèric i propiònic. Al voltant del 30% de la matèria orgànica es transforma en altres àcids grassos i alcohols, percentatge que pot augmentar si el procés es desequilibra. En aquesta fase també intervenen microorganismes facultatius, que tenen una velocitat de creixement molt ràpida. Són bacteris fermentadors dels gèneres *Bacteroides* i *Ruminococcus*. Els monosacàrids obtinguts en la hidròlisi són degradats per aquests microorganismes obtenint àcid acètic, mentre que els àcids de cadena llarga es transformen en àcids de cadena curta. Dels aminoàcids, per la seva banda, s'obtenen altres compostos.

La tercera fase és l'acetogènesi, que és el procés mitjançant el qual els microorganismes produeixen acetat a partir de diverses fonts d'energia i compostos carbònics. Els productes de l'acidogènesi són degradats, transformant-los en compostos més senzills. Les espècies de bacteris encarregades d'aquest procés, com els *Acetobacterium* o *Clostridium*, reben el nom d'acetògens. Són bacteris productors d'hidrogen ( $H_2$ ), àcid acètic i diòxid de carboni. Dins d'aquest grup s'inclouen també els homoacetògens, que produeixen l'àcid acètic a partir de diòxid de carboni i hidrogen.

La última fase és la metanogènesi, en la qual s'obté el biogàs. Consisteix en la producció de metà i diòxid de carboni a partir de productes de les reaccions prèvies. El metà s'obté majoritàriament a partir de l'àcid acètic generat anteriorment (metanogènesi acetoclàstica), però també a partir de l'hidrogen i el diòxid de carboni (metanogènesi hidrogenotròfica). Els microorganismes encarregats de realitzar la metanogènesi acetoclàstica pertanyen als gèneres *Methanosaeta* i *Methanosarcina*. Són bacteris anaerobis estrictes que presenten taxes de creixement inferiors a les dels acidogènics, de l'ordre de 5 vegades menor. El seu creixement i reproducció pot ser inhibat per diverses substàncies i el procés pot desestabilitzar-se si no són capaços de consumir els àcids, que s'acumularien acidificant el medi. És per això que aquesta es considera l'etapa limitant del procés (Campos et al., 2012).

## Paràmetres ambientals i operacionals

Per assegurar un correcte funcionament del procés de digestió anaeròbia s'han de controlar diferents paràmetres de caire ambiental i operacional.

Els paràmetres ambientals depenen de les característiques dels residus tractats i del desenvolupament del procés i, per tant, no s'actua directament sobre ells. Cal assegurar que es mantenen dins d'un rang de valors adequat per tal de mantenir estable el procés. Són:

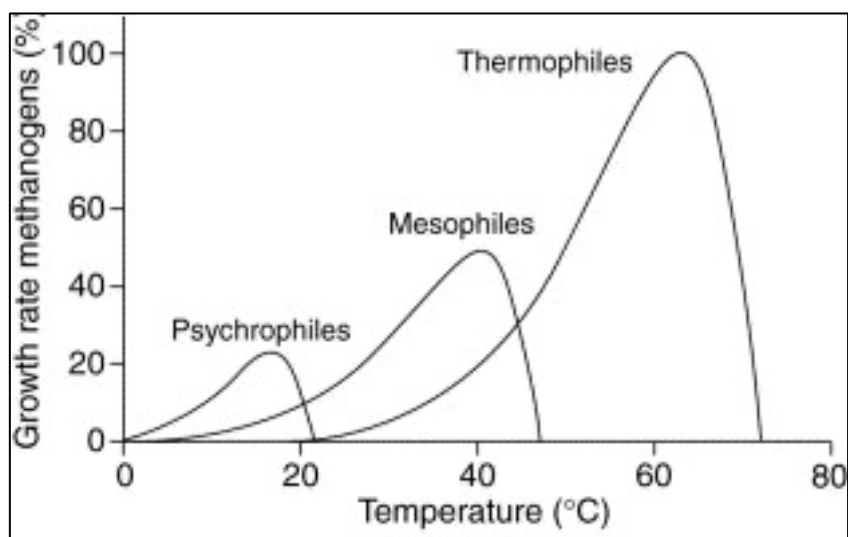
- **Oxigen:** per tal de produir-se la digestió anaeròbia, la concentració d'oxigen ha de ser de 0 ppm (Gerardi, 2003).
- **pH:** paràmetre que mesura l'acidesa o basicitat de la dissolució. En cada fase del procés els microorganismes assoleixen l'activitat màxima en rangs diferents de pH: entre 7.2 i 7.4 durant la hidròlisi, entre 7 i 7.2 durant l'acetogènesi i entre 6.5 i 7.5 en el cas de la metanogènesi. En conjunt, el procés presenta un pH òptim proper a la neutralitat, amb valors que poden oscil·lar entre 6.5 i 8 (Flotats, 1997).



- **Alcalinitat:** és la capacitat per a neutralitzar els àcids. Durant el procés, la capacitat tampó ha de ser suficient per regular el pH en el reactor i alhora evitar l'acidificació del medi. L'alcalinitat ha de presentar valors que oscil·lin entre els 2 i 3 g  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (Flotats, 1997).
- **Nutrients:** per tal que les poblacions de microorganismes creixin adequadament, la seva relació carboni/nitrogen ha d'estar entre 20 i 30 (Flotats i Sarquella, 2008). Els valors superiors comporten una taxa baixa de transformació cel·lular dels bacteris, mentre que els valors inferiors indiquen un excés de nitrogen i possibles problemes per a inhibir l'amoniac. Tot i que té menor importància, les proporcions de fòsfor i sofre també s'han de controlar (Khalid et al., 2011).
- **Potencial de reducció:** mesura l'activitat dels electrons. Per assegurar el procés de creixement i desenvolupament dels bacteris metanogènics estrictes ha de tenir valors inferiors a -300mV (Flotats i Sarquella, 2008).
- **Presència de tòxics i inhibidors:** cal controlar els compostos que puguin inhibir el procés. Segons la seva naturalesa i concentració poden causar efectes que poden arribar a ser irreversibles, com la desestabilització total del procés. Aquests poden estar presents en el substrat amb què s'alimenten els digestors però també es poden generar durant la digestió anaeròbia. Alguns exemples d'inhibidors poden ser metalls pesants, sulfats, l'amoniac lliure o algunes formes no ionitzades dels àcids grassos volàtils, que tenen un efecte inhibidor reversible. A més, la presència de metalls pesats, antibiòtics o desinfectants en altes concentracions pot provocar problemes de toxicitat.

Els paràmetres operacionals depenen de les condicions de treball dels reactors i, per tant, poden modificar-se per tal d'assolir l'òptim funcionament del sistema. Són:

- **Agitació:** mitjançant la transferència d'energia al sistema s'assegura la correcta transferència de substrat als microorganismes i la distribució uniforme de la temperatura. A més, aquesta homogeneïtzació evita la sedimentació en els reactors, la formació d'escumes i manté una concentració mitjana-baixa d'inhibidors. L'energia d'agitació s'ha de trobar entre 30 i 100  $\text{W}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{dia}$  (Flotats i Sarquella, 2008).
- **Temperatura:** influeix directament en l'activitat de les espècies encarregades de degradar la matèria orgànica. La digestió anaeròbia pot donar-se a diferents rangs de temperatura: rang psicròfil (5-25°C), rang mesòfil (20-40°C) i rang termòfil (50-70°C). A mesura que augmenta la temperatura del sistema, la velocitat del procés també augmenta (Figura 2.4), però els problemes de control i estabilitat s'agregen. La inhibició per amoniac, per exemple, es produeix amb més facilitat en augmentar la temperatura (Flotats i Sarquella, 2008). Per a assegurar la destrucció de patògens és recomanable treballar en el rang termòfil (Flotats, 1995). No obstant, la majoria dels reactors operen a temperatures mesòfiles, de l'entorn dels 35°C, ja que tenen un menor cost de manteniment i seguiment que els que treballen a temperatures termòfiles.



**Figura 2.4.** Creixement de microorganismes en relació amb la temperatura (Lettinga et al., 2001).

- **Temps de retenció:** el temps de retenció cel·lular (TRC) és el temps mitjà que els bacteris romanen a l'interior del reactor. El temps de retenció hidràulic (TRH) és el temps que el substrat a digerir roman a l'interior del reactor i és resultat del quocient entre el volum del digestor i el cabal de tractament. Els dos temps de retenció coincideixen si el contingut del reactor està completament homogeneïtzat.
- **Velocitat de càrrega orgànica (VCO):** és el la quantitat de matèria orgànica que s'introdueix en el digestor per unitat de volum del reactor i temps. Es calcula a partir del quocient entre la concentració de sòlids volàtils a l'entrada i el temps de retenció. La càrrega orgànica adequada per operar depèn del disseny del reactor i de les característiques del residu a tractar. Els valors òptims de càrrega orgànica són inferiors a 3.5-4 kg SV/m<sup>3</sup>·dia (Flotats i Sarquella, 2008). Amb càrregues superiors es produeix inhibició pels àcids grassos volàtils.

### 2.2.2. Producció de biogàs a partir de microalgues

La digestió anaeròbia de les microalgues es va començar a estudiar a mitjans del segle passat. Golueke et al. (1957) van analitzar la digestió anaeròbia de microalgues obtingudes a gran escala a partir dels nutrients presents en les aigües residuals. A més van estudiar l'obtenció de metà a partir d'aquest procés.

La producció de biogàs a partir de la digestió anaeròbia està estretament lligada a la composició de la biomassa. Aquesta pot variar en funció de diferents paràmetres ambientals, d'explotació i biològics. La exposició i radiació solar, el temps de retenció hidràulic o la interacció entre els diferents microorganismes són només alguns dels factors que condicionen les característiques de les microalgues.

Com ja s'ha citat anteriorment aquestes tenen proporcions variables de proteïnes, lípids i carbohidrats. En quant a producció teòrica de metà, els lípids són els que tenen un major rendiment de metà, amb una producció de 1.014 L/g SV. Les proteïnes i carbohidrats, per la seva banda, tenen rendiments de 0.851 i 0.415 L/g SV, respectivament (Sialve et al., 2009). No obstant, la major part del biogàs s'obté a partir d'aquests dos compostos, ja que la seva hidròlisi és més curta. Mentre que els lípids empren una mitja de 3.2 dies en ser hidrolitzats, 0.18 dies són suficients per a realitzar la hidròlisi dels carbohidrats, o 0.43 dies en el cas de les proteïnes (Mehrabadi et al., 2015).

Becker (2004) va estudiar la producció de metà de diferents espècies de microalgues en funció de la seva composició (Taula 2.1).

**Taula 2.1.** Composició i producció de metà de diferents espècies de microalgues (Becker, 2004).

Espècie	Proteïnes (%)	Lípids (%)	Carbohidrats (%)	Producció de metà (L/g SV)
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	21	17	0.69
<i>Chlorella Pyrenoidosa</i>	57	2	26	0.80
<i>Chlorella vulgaris</i>	51-58	14-22	12-17	0.63-0.79
<i>Dunaliella salina</i>	57	6	32	0.68
<i>Euglena gracilis</i>	39-61	14-20	14-18	0.53-0.8
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50-56	12-14	10-17	0.59-0.69
<i>Spirulina maxima</i>	60-71	6-7	13-16	0.63-0.74
<i>Spirulina platensis</i>	46-63	4-9	8-14	0.47-0.69

El biogàs produït pot servir per generar energia tèrmica o energies tèrmica i elèctrica mitjançant un procés de cogeneració (Flotats i Sarquella, 2008). Per tal d'obtenir energia tèrmica, que és l'opció més senzilla i econòmica, es crema directament el biogàs obtingut. Es pot utilitzar, per exemple, en uns fogons de cuina o una caldera de calefacció. D'altra banda, per a grans produccions de biogàs, aquest es pot cremar en motors de cogeneració, que permeten obtenir aigua calenta però també electricitat. Aquest procés només és rendible per a grans quantitat de biogàs i és per això que cal optimitzar la digestió per tal de maximitzar-ne la producció (Flotats i Sarquella, 2008). A partir d'una producció de metà d'uns 0.2-0.4 m<sup>3</sup> per quilogram de biomassa emprada, es poden generar entre 1 i 1.25 kWh d'electricitat (Mehrabadi et al., 2015).

## 2.3. Limitacions i estratègies de millora de la digestió anaeròbia de microalgues

Diversos factors poden influenciar negativament en la digestió anaeròbia de les microalgues, arribant fins i tot a inhibir-la, i és per això que és convenient buscar estratègies per reduir el seu efecte i així millorar el procés de digestió.

El principal factor limitant de la digestió anaeròbia de les microalgues és la rigidesa de les parets cel·lulars. Aquestes estan formades per matrius de polisacàrids, com la cel·lulosa, i glicoproteïnes que constitueixen una estructura robusta químicament que ofereix una gran protecció a les cèl·lules. Les parets estan formades per diferents capes constituïdes per diversos elements, la resistència de les quals augmenta amb el creixement i maduració de les microalgues. La capa més externa, amb un gruix inferior a 20 nm, està formada per algaenan, un polímer no hidrolitzat amb estructura trilaminar. A continuació hi ha una capa de densitat de dos electrons. La capa més interna està també formada per electrons però té una densitat inferior a la de la capa intermèdia.

La constitució de la paret cel·lular impedeix que sigui penetrada per part dels enzims encarregats de solubilitzar la matèria orgànica durant la hidròlisi, que és l'etapa limitant de la digestió de la biomassa algal (Méndez et al., 2014). Com més resistent és la paret cel·lular, menys biodegradable és i conseqüentment els rendiments de biogàs són inferiors (Mussnug et al., 2010). A més, la qualitat del mateix també es veu afectada degut a una major presència d'oxigen, fet que es produeix a causa de la fotosíntesi de les cèl·lules recalcitrants. Una altra conseqüència és l'augment del temps de retenció hidràulica dels digestors per intentar que els enzims traspassin la paret cel·lular.

Un altre factor limitant de la digestió anaeròbia de les microalgues és la relació carboni/nitrogen. Els valors òptims per a la realització del procés de digestió se situen al voltant dels 22 a 25, mentre que les microalgues presenten una ràtio d'entre 5 i 10.

A més, la presència d'alguns elements com el sodi o l'amoni també pot afectar la digestió anaeròbia. En el cas del sodi, necessari per a la microflora que intervé en el procés, concentracions superiors a 0.14 M inhibeixen la digestió (Sialve et al., 2009). Pel que fa a l'amoni, l'acumulació de microalgues produeix un augment en la concentració de nitrogen. L'amoni que alliberen les microalgues quan degraden les proteïnes fa augmentar el pH i l'alcalinitat, podent inhibir el procés si es troba en altes concentracions.

Per tal de millorar la hidròlisi de les microalgues, aquestes poden sotmetre's a processos de pretractament, que contribueixen a augmentar la producció de biogàs. D'altra banda, la codigestió de la biomassa algal amb altres substrats, com és el cas dels residus agrícoles o els fangs de depuradores, també redueix la possibilitat d'inhibició per alta alcalinitat.

### 2.3.1 Pretractaments

Per tal de millor la biodegradabilitat de les parets cel·lulars i així aconseguir una major producció de biogàs, s'han desenvolupat diferents tècniques que s'apliquen a les microalgues abans del procés de digestió. Aquests pretractaments poden ser de diversos tipus, segons el seu fonament: físics, químics i enzimàtics o tèrmics (Passos et al., 2014).

Tots ells requereixen grans quantitats d'energia. Per tant, alhora que es millora la biodegradabilitat de la biomassa, també s'ha d'optimitzar el procés per evitar que el balanç energètic sigui negatiu al final del procés.

#### Pretractaments físics

Els pretractaments físics consisteixen en el trencament de les parets cel·lulars mitjançant forces físiques. Per a la seva realització és necessària una gran quantitat d'energia, que fa que no siguin el tipus més adequat. Els dos més desenvolupats són els pretractaments mitjançant microones i ultrasons. En el cas del pretractament de la biomassa amb microones, el balanç energètic és deficitari. Consisteix en l'aplicació d'ones electromagnètiques del rang de 300 MHz a 300 GHz, que indueixen calor a partir de la fricció entre molècules, tot generant un camp elèctric oscil·latori. D'altra banda, el fonament del pretractament amb ultrasons és la cavitació que produeixen cicles ràpids de compressió i descompressió de les ones de so. La formació de bombolles de vapor durant la descompressió i la seva explosió durant la compressió danyen la paret cel·lular.

Lee et al. (2013) van aplicar el tractament per ultrasons a microalgues del gènere *Hydrodictyon reticulatum*, obtenint un grau de desintegració de les parets cel·lulars directament proporcional a l'energia específica aportada, que va prendre valors situats entre els 10 i 5000 J/ml. No obstant, l'augment en la producció de biogàs s'estancava a partir dels 40 J/ml i la màxima solubilització es donava per a una energia específica de 2500 J/ml.

Passos et al. (2013) van observar la mateixa proporcionalitat en l'aplicació de microones. Van obtenir millores de fins el 800% per a una energia específica de 65400 kJ/kg ST en el grau de solubilització de la biomassa respecte de les mostres sense pretractar, però sense obtenir en la digestió posterior l'energia necessària per compensar l'aportació inicial.

#### Pretractaments químics i enzimàtics

En segon lloc, els pretractaments químics afavoreixen la penetració dels enzims extracel·lulars durant la hidròlisi després de solubilitzar la matèria orgànica de les microalgues. Aquest tipus de tractaments comporten diverses limitacions degudes a la formació de productes secundaris que poden alterar la digestió afectant els diferents microorganismes que la realitzen. El substrat es pot veure contaminat per aquestes substàncies tòxiques, aportant més inconvenients que avantatges al final del procés. A més, en molts casos és necessària una gran quantitat d'energia a l'hora d'aplicar el pretractament. Per tal de solucionar aquest inconvenient s'han estudiat altres vies com l'addició d'enzims per solubilitzar la matèria.

Durant la fase hidrolítica és possible que la quantitat d'enzims presents no sigui suficient per debilitar la paret cel·lular. Mitjançant l'augment d'aquest tipus de biomolècules, s'afavoreix l'atac dels microorganismes sobre les parets cel·lulars i es redueixen els polisacàrids que les componen, convertint-los en matèria solubilitzada. Alhora, impedeixen que les microalgues reconstitueixin les seves parets cel·lulars, aturant el seu creixement.

En aquest camp de pretractaments, Yang et al. (2010) van concloure que una combinació de diferents enzims produïa augments considerables en la degradació de les parets cel·lulars respecte de l'aplicació d'un sol tipus d'enzim. Mahdy et al. (2014) van mostrar que l'addició de protases i carbohidralases en microalgues del tipus *Chlorella vulgaris* produïa un augment del 14% en la producció de metà.

### Pretractaments tèrmics

En tercer lloc, els pretractaments tèrmics solubilitzen la matèria orgànica mitjançant l'aplicació de calor. Són els més eficients i els més utilitzats, gràcies a la senzillesa en la seva aplicació i a l'obtenció de millors resultats que ens els dos casos anteriors. Aquests tractaments poden realitzar-se a diferents temperatures que oscil·len entre els 55°C i els 100°C. També és possible arribar a temperatures de fins a 170°C però en aquests casos és necessària també una reducció de la pressió. Aquests pretractaments són els anomenats hidotèrmics (Passos et al., 2014).

Golueke et al. (1957) van determinar que el pretractament òptim era el resultat d'aplicar a la biomassa una temperatura de 100°C durant 8 hores. No obstant, no en tot els casos l'energia necessària a aportar es veu compensada positivament per la produïda durant la digestió. És per això que la temperatura òptima depèn de les característiques del substrat i no es pot establir a priori (Passos et al., 2014).

Hi ha diversos estudis que corroboren les millores en la digestió a partir de pretractaments tèrmics. González-Fernández et al. (2011) van tractar microalgues del tipus *Scenedesmus* durant 3 hores a 90°C, obtenint una millora en la biodegradabilitat de la mostra que passava del 22% sense tractar al 48% amb aquest pretractament. En un altre estudi van observar com la producció de metà s'incrementava en un 57% després del pretractament a 90°C (González-Fernández et al., 2012).

Passos et al. (2013) van aplicar diferents temperatures sobre la biomassa, millorant la producció de biogàs de manera proporcional a l'augment en la temperatura del pretractament. A 55°C es produïa un 14% més de metà, mentre que a 75°C i 95°C els augments assolien el 53% i el 62%, respectivament. A més, a nivell microscòpic es veia com les parets cel·lulars estaven danyades després d'haver practicat aquest tractament.

Schwede et al. (2013) van concloure que la digestió anaeròbia de *Nannchloropsis salina* millorava amb el pretractament a 120°C, ja que es traduïa en un increment del 108% en el rendiment de biogàs.

### 2.3.2. Codigestió amb altres substrats

La codigestió consisteix en la digestió anaeròbia simultània de dos o més substrats amb l'objectiu d'aprofitar la sinèrgia de la mescla. Cada substrat té unes limitacions en el procés i amb la codigestió es busca compensar les mancances o reduir-les per tal de donar lloc a processos més eficaços. Alhora es minimitzen les instal·lacions necessàries per al tractament i es redueixen costos d'inversió i explotació (Flotats i Sarquella, 2008).

En el cas de la biomassa algal, un alt contingut de nitrogen s'allibera durant la digestió a causa de l'alt percentatge de proteïnes que formen part de la seva composició. A més, produeix l'acumulació d'àcids grassos volàtils, que són tòxics per als microorganismes encarregats de la digestió anaeròbia. Aquestes són només dues de les limitacions que han portat a estudiar diferents vies de codigestió de les microalgues amb altres substrats per tal de millorar el seu rendiment.

Alguns estudis han analitzat la codigestió de les microalgues amb fangs de depuradora, tant primaris com secundaris. La combinació d'ambdós substrats redueix la toxicitat per amoníac, evitant així una possible inhibició, alhora que augmenta la relació carboni/nitrogen. Aquesta solució es presenta, a més, com una via d'aprofitament de dos subproductes essencials de la depuració de les aigües residuals, com són les microalgues i els fangs.

El primer estudi en aquest camp el van realitzar Samson i LeDuy (1983) amb la codigestió de cianobacteris i fangs procedents d'aigües residuals riques en carboni. La producció de metà es va doblar amb una proporció de sòlids volàtils de fangs primaris del 50%. Més tard, Cecchi et al (1996) van estudiar la codigestió de fangs i macroalgues de llacunes en condicions mesòfiles, obtenint rendiments similars als obtinguts amb la digestió de fangs únicament. Solé et al. (2014) van observar que el rendiment de metà augmentava un 65% amb la codigestió de 25% de microalgues i 75% de fangs primaris respecte de la digestió amb microalgues únicament. Olson et al. (2014) van provar amb una combinació de fangs primaris i secundaris en un substrat constituït en un 37% per microalgues i un 63% per fangs. El resultat també va mostrar una millora de la producció de metà, en aquest cas del 23%.

També s'han fet estudis sobre l'addició de subproductes agrícoles al substrat per tal de millorar el rendiment del procés. Un exemple és la palla de blat, que és el principal residu agrícola d'Europa i el segon en el món (Wang et al., 2009) i, per tant, la seva disponibilitat és alta, alhora que el seu cost és relativament baix.

Vivekanand et al. (2011) van analitzar la codigestió de palla de blat i *Saccharina latissima*, un tipus d'algues marines riques en carbohidrats i de ràpid creixement. Van obtenir un efecte positiu en la producció de biogàs, amb un increment molt superior a l'esperat tenint en compte la baixa producció de les algues com a únic substrat.

Zhong et al. (2012) van avaluar els efectes d'afegir palla de blat de moro a la digestió d'algues blaves. L'addició de la palla va augmentar la ràtio carboni/nitrogen fins a 20 i en la producció de biogàs es va traduir en un augment del 62%.

### 3. OBJECTIUS

L'estudi realitzat té com a principal objectiu la millora de la producció de biogàs a partir de la digestió anaeròbia de les microalgues. Per fer-ho es va analitzar la codigestió anaeròbia d'aquest substrat amb palla de blat, per tal d'obtenir un major rendiment que en el cas de realitzar el procés amb microalgues com a únic substrat. A més, es va estudiar la incidència de l'aplicació d'un pretractament termoquímic a la mescla de substrats abans de realitzar la digestió.

Els objectius específics de l'estudi eren:

- Comparar la producció de biogàs a partir de la codigestió anaeròbia de microalgues i palla de blat amb la producció de biogàs a partir de la digestió anaeròbia de microalgues com a únic substrat.
- Analitzar l'efecte del pretractament termoquímic aplicat a les microalgues i la palla de blat en la codigestió, en comparació amb la realització del mateix procés sense cap tractament previ.
- Fer un seguiment periòdic dels diferents paràmetres ambientals i operacionals de la digestió anaeròbia i comparar els resultats obtinguts per a cada un dels digestors.
- Analitzar la relació en l'evolució dels diferents paràmetres de la digestió anaeròbia entre ells.
- Realitzar un balanç energètic per avaluar la viabilitat de la codigestió anaeròbia de les microalgues i la palla de blat, i també de l'aplicació d'un pretractament termoquímic al substrat.



## 4. MATERIALS I MÈTODES

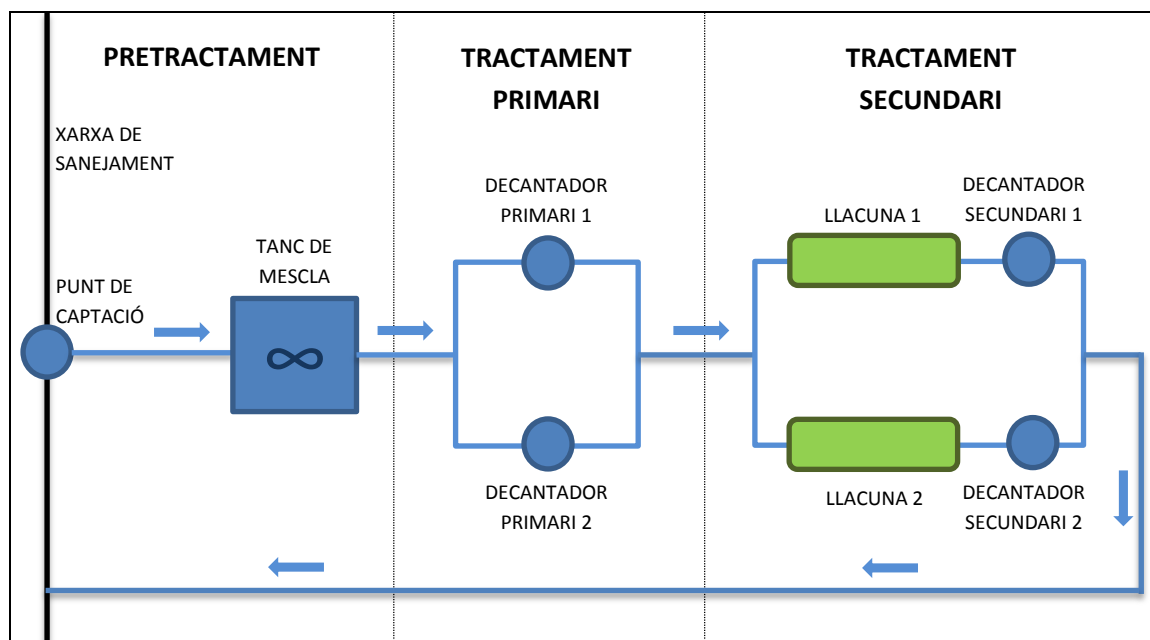
Per realitzar aquest estudi es disposava de tres digestors hermètics en els quals s'analitzava la codigestió de microalgues procedents de llacunes d'alta càrrega i palla de blat, amb i sense pretractament termoquímic, i la digestió de microalgues com a únic substrat. De cadascun dels digestors s'avaluava periòdicament la producció de biogàs, així com diversos paràmetres fisicoquímics de control.

L'estudi es va dur a terme en les instal·lacions del Grup d'Enginyeria i Microbiologia del Medi Ambient (GEMMA), al Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental (DECA) de la Universitat Politècnica de Catalunya.

### 4.1. Llacunes d'alta càrrega

La planta experimental de tractament d'aigües residuals estava formada per dos sistemes de llacunes d'alta càrrega situats al terrat de l'edifici D1 del Campus Nord de la UPC, a Barcelona.

La planta estava connectada al clavegueram municipal al carrer del Gran Capità, proper al campus. L'aigua residual era bombejada diàriament des d'un pou i es tractava en tres fases: pretractament, tractament primari i tractament secundari (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Fases del tractament d'aigües residuals a la planta experimental del GEMMA.

Primer de tot, es tamisava i emmagatzemava l'aigua en un tanc d'homogeneïtzació de 1.2 m<sup>3</sup> de capacitat. En el seu interior hi havia diverses malles ordenades de major a menor diàmetre que permetien separar les partícules grol·leres presents. Amb un flux continu de 7.5 L/h, l'aigua

es bombejava des del tanc a dos sedimentadors primaris de  $0.0255 \text{ m}^2$  de superfície, 7 L de volum útil i 0.9 h de temps de retenció hidràulic.

En segon lloc, dues bombes peristàltiques impulsaven contínuament l'efluent primari cap a les llacunes d'alta càrrega amb un cabal de 60 L/d (Figura 4.2). En les llacunes es duia a terme el tractament secundari de depuració de les aigües mitjançant el cultiu microalgues-bacteris. Estaven fabricades amb PVC i els dos canals per on circulava l'aigua estaven separats per un envà central. Cada llacuna tenia una superfície de  $1.54 \text{ m}^2$ , una profunditat de 0.3 m, un volum de  $0.47 \text{ m}^3$  i un temps de retenció hidràulic de 8 dies. L'aigua es trobava en continua agitació mitjançant un carrusel format per 6 aspes separades  $60^\circ$  i pel centre del qual passava un eix impulsat per un motor elèctric de petites dimensions que funcionava a 5 rpm.

Finalment, se separava l'aigua tractada de la biomassa algal produïda en uns decantadors secundaris de 10 L de volum útil,  $0.0255 \text{ m}^2$  de superfície i 4 hores de temps de retenció hidràulic. La biomassa algal sedimentada al fons es purgava manualment a través de mànegues amb clau de pas. L'aigua depurada s'evacuava de nou al clavegueram.



**Figura 4.2.** Llacunes d'alta càrrega del GEMMA.

## 4.2. Digestors anaerobis

En l'experiment es van utilitzar tres digestors anaerobis de 2 litres de capacitat total i 1.5 litres de volum útil (Figura 4.3). Es tracta de recipients estancs de vidre amb diversos orificis a la part superior per poder connectar-hi un tub d'entrada i un de sortida, un altre que connectava amb un sistema de vasos comunicants per mesurar la producció de biogàs i un altre que permetia introduir-hi un termòmetre, tots ells connectats hermèticament.

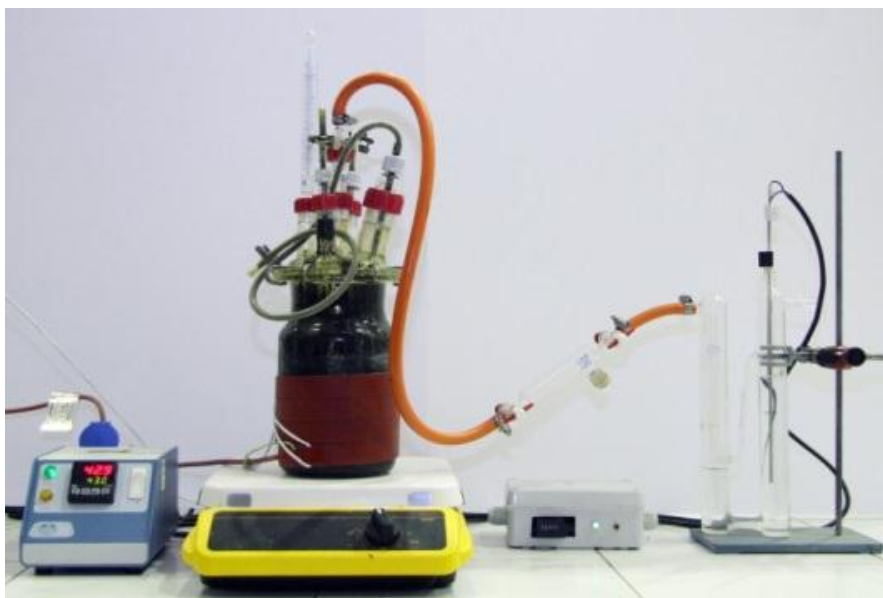
Els digestors es van omplir a l'inici de l'experiment amb 1.5 litres de fangs procedents de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) de Sant Feliu de Llobregat, a la comarca del Baix Llobregat.

Pel tub d'entrada s'introduïa l'aliment, també anomenat afluent, mentre que pel tub de sortida s'extreia la purga o efluent. Tant la introducció com l'extracció es duïen a terme de

forma manual amb una xeringa de plàstic. Diàriament (només dies laborals) s'extreien 75 mL de digestat i posteriorment s'introdueixen 75 mL d'aliment, per tal d'obtenir un temps de retenció hidràulic de 20 dies.

A l'interior de cada digestor es va col·locar un imant d'agitació. Es van disposar sobre plaques magnètiques d'agitació contínua Thermo SCIENTIFIC CIMAREC per tal de mantenir homogènia la mescla i evitar la sedimentació i acumulació de sòlids a la base dels recipients. Si aquests s'acumulessin podria minvar el volum útil de digestió i, per tant, variaria també el temps de retenció hidràulic (Flotats i Sarquella, 2008).

Al voltant de cada digestor hi havia una cinta calefactors SELECTA model 3031715 de 25 mm d'amplada i 1.5 m de llargada, connectada a un regulador de temperatura automàtic SELECTA model 3000887. Aquest sistema de calefacció s'utilitzava per mantenir el digestor en temperatures mesofíliques, al voltant dels 37°C. Diàriament, mitjançant un termòmetre introduït en cada digestor, es comprovava que la temperatura es trobés en el rang dels 36-38°C.



**Figura 4.3.** Digestor anaerobi connectat al sistema de vasos comunicants per mesurar la producció de biogàs.

### 4.3. Preparació de l'aliment

Els tres digestors s'alimentaven diàriament (només dies laborals) amb la mateixa velocitat de càrrega orgànica, que és la quantitat de matèria orgànica introduïda per unitat de temps i volum i que es va fixar en 1.1 g SV/L-dia. Aquest valor es va obtenir a partir de la concentració de sòlids volàtils de les microalgues, que es trobava al voltant dels 22 g SV/L, dada obtinguda durant diverses setmanes seguint el procediment detallat a l'apartat 4.4.1. No obstant, l'aliment corresponent a cada digestor tenia unes proporcions diferents (Taula 4.1).

**Taula 4.1.** Proporcions dels aliments corresponents a cada digestor respecte els sòlids volàtils.

Digestor	Procés	Proporcions de l'aliment
1	Digestió	100% de microalgues
2	Codigestió	50% SV de microalgues 50% SV de palla de blat
3	Codigestió amb pretractament termoquímic	90% de la mescla següent: 50% SV de microalgues 50% SV de palla 10% de calç

Per a cada un dels digestors es preparaven setmanalment 0.45 L d'aliment, quantitat suficient per alimentar cinc cops a la setmana i per realitzar les anàlisis pertinents. Els diferents aliments es conservaven en ampolles de vidre refrigerades a una temperatura de 5°C per evitar la degradació de les microalgues.

#### 4.3.1. Microalgues

Les microalgues s'extreien dos cops per setmana de les llacunes d'alta càrrega de forma manual a través de mànegues amb clau de pas. Se sotmetien a un procés de decantació durant 24 hores en un con Imhoff (Figura 4.4), per tal d'espessir-les i d'augmentar la seva concentració.

**Figura 4.4.** Microalgues en decantació en cons Imhoff a l'interior d'un refrigerador.

Aquest procés es duia a terme a l'interior d'un refrigerador a 5°C de temperatura per evitar la seva degradació. Passades les 24 hores es retirava el líquid sobrenedant i es dipositaven les microalgues sedimentades en una ampolla de vidre en refrigeració.

Per tal d'obtenir sempre la mateixa velocitat de càrrega orgànica, s'analitzava setmanalment la concentració de sòlids volàtils de les microalgues. Si aquesta era superior a 22 g SV/L, valor necessari per a obtenir una velocitat de càrrega orgànica de 1.1 g VS/L·dia com s'ha explicat anteriorment, es diluïen les microalgues amb aigua destil·lada.

Per calcular el volum de biomassa algal necessari per a la preparació de cada aliment s'utilitzava la següent expressió (Eq. 4.1):

$$V_a = V_t \cdot A \cdot \frac{SV_f}{SV_a} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

on:

$V_a$ : volum de microalgues necessari [L].

$V_t$ : volum total d'aliment [L]. *En aquest cas era 0.45 L.*

$A$ : percentatge de microalgues [%]. *Per als digestors 2 i 3 era 50% i per al digestor 1, 100%.*

$SV_f$ : concentració de sòlids volàtils de les microalgues necessària per obtenir la càrrega orgànica fixada [g SV/L·dia]. *En aquest cas era 22 g SV/L·dia.*

$SV_a$ : concentració de sòlids volàtils de les microalgues a utilitzar [g SV/L·dia].

A més s'afegia la següent quantitat d'aigua destil·lada (Eq. 4.2):

$$V_{H_2O} = V_t - V_a \quad (\text{Eq. 4.2})$$

on:

$V_{H_2O}$ : volum d'aigua destil·lada necessari [L].

$V_t$ : volum total d'aliment [L]. *En aquest cas era 0.45 L.*

$V_a$ : volum de microalgues necessari [L].

#### 4.3.2. Palla de blat

L'altre substrat utilitzat era la palla de blat, formada per partícules de mida compresa entre 400 µm i 1 mm (Figura 4.5). Es van analitzar, seguint el procediment detallat a l'apartat 4.4.1, les seves concentracions de sòlids totals i volàtils per tal de poder calcular setmanalment les proporcions necessàries per a preparar els aliments dels digestors 2 i 3 (Taula 4.2).

**Taula 4.2.** Concentracions de sòlids de la palla de blat.

	%
Concentració de sòlids totals	95.7
Concentració de sòlids volàtils	81.2

Per calcular la massa de palla de blat necessari per a la preparació dels aliments dels digestors 2 i 3 s'utilitzava la següent expressió (Eq. 4.3):

$$m_p = \frac{100 \cdot V_t \cdot SV_f}{SV_p} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

on:

$m_p$ : massa de palla necessària [g].

$V_t$ : volum necessari de microalgues [L]. *En aquest cas era 0.225 L.*

$SV_f$ : concentració de sòlids volàtils de les microalgues necessària per obtenir la càrrega orgànica fixada [g SV/L·dia]. *En aquest cas era 22 g SV/L·dia.*

$SV_p$ : concentració de sòlids volàtils de la palla [%]. *En aquest cas era 81.2 %.*

**Figura 4.5.** Palla de blat.

### 4.3.3. Pretractament termoquímic

Per realitzar el pretractament termoquímic s'utilitzava òxid de calci (CaO), conegut popularment com a calç. La quantitat necessària per a preparar l'aliment del digestor 3 es calculava a partir de les concentracions de sòlids totals de la biomassa algal i la palla seguint la següent expressió (Eq. 4.4):

$$m_{CaO} = 0,11 \cdot \left[ ST_a \cdot V_a + m_p \cdot \frac{ST_p}{100} \right] \quad (\text{Eq. 4.4})$$

on:

$m_{CaO}$ : massa de cal necessària [g].

$ST_a$ : concentració de sòlids volàtils de les microalgues [g SV/L·dia].

$V_a$ : volum de microalgues necessari [L].

$m_p$ : massa de palla necessària [g].

$ST_p$ : concentració de sòlids totals de la palla [%]. *En aquest cas era 95.7 %.*

Un cop barrejades les microalgues i la palla en proporcions del 50% en sòlids volàtils en ampolles de Pyrex de 250 mL de volum (Figura 4.6), s'afegia en agitació la calç. Tot seguit, s'introduïen les ampolles en una estufa a 75°C durant 24 hores, sobre una safata d'agitació contínua (Figura 4.7), per tal d'assolir una mescla perfectament homogènia.



**Figura 4.6.** Ampolles de Pyrex amb l'aliment preparat per introduir a l'estufa.



**Figura 4.7.** Estufa amb les ampolles a l'interior sobre la placa d'agitació.

## 4.4. Mètodes analítics de control

Per assegurar un correcte funcionament de la digestió en els diferents reactors era necessari realitzar periòdicament una sèrie d'anàlisis de control: concentració de sòlids totals i volàtils, demanda química d'oxigen, nitrogen amoniacal i pH, així com la composició del biogàs i les proporcions de carboni orgànic i nitrogen totals.

### 4.4.1. Sòlids totals i volàtils

Els sòlids totals (ST) són el residu sec que resulta de l'evaporació de l'aigua d'una mostra. Aquest residu sec està format per matèria orgànica i inorgànica. Els sòlids volàtils (SV) corresponen a la fracció de matèria orgànica del residu sec.

Per calcular els sòlids totals, s'introdueixen cressols de porcellana durant 20 minuts a la mufla (Figura 4.8) a una temperatura de 550°C per eliminar la humitat que contenen. A continuació, s'introdueixen en un dessecador (Figura 4.9) i se'ls feia el buit. Quan arribaven a temperatura ambient es taraven en una balança de precisió (Figura 4.10). Tot seguit, s'afegia la mostra homogeneïtzada per agitació i es mesurava el seu pes. S'introdueixen els cressols a l'estufa (Figura 4.11) a 105°C durant 24 hores. Es deixaven refredar al dessecador i es pesaven.

Els sòlids totals s'expressen en tant per cent i s'obtenien a partir de la següent expressió (Eq. 4.7):

$$ST = 100 \cdot \frac{w_s - w_t}{w_l} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

on:

$ST$ : concentració de sòlids totals [%].

$w_s$ : massa del cressol amb mostra, després de 24 h a l'estufa [g].

$w_t$ : massa del cressol buit [g].

$w_l$ : massa de la mostra líquida afegida al cressol [g].

Posteriorment, s'introdueixen els cressols durant 20 minuts a la mufla a una temperatura de 550°C per calcinar les mostres i obtenir una aproximació de la matèria orgànica. A continuació, s'introdueixen al dessecador i se'ls feia el buit. Quan arribaven a temperatura ambient es pesaven a la balança les cendres resultants.

Els sòlids volàtils s'expressen en tant per cent i s'obtenien a partir de la següent expressió (Eq. 4.8):

$$SV = 100 \cdot \frac{w_s - w_c}{w_l} \quad (\text{Eq. 4.8})$$



on:

$SV$ : concentració de sòlids volàtils [%].

$w_s$ : massa del cresol amb mostra, després de 24 h a l'estufa [g].

$w_c$ : massa del cresol amb mostra calcinada, després de passar per la mufla [g].

$w_l$ : massa de la mostra líquida afegida al cresol [g].

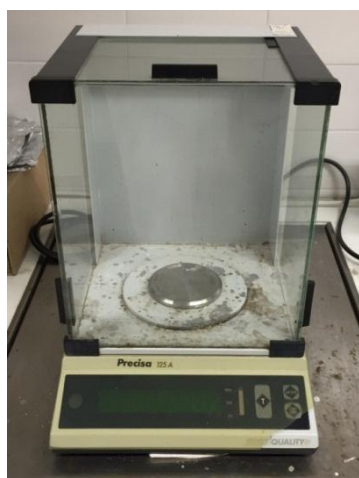
Aquesta anàlisi es realitzava dos o tres cops per setmana amb mostres de les purgues extretes dels digestors, un cop a la setmana amb els aliments dels digestors i un cop a la setmana amb mostres de microalgues recol·lectades per preparar l'aliment de la setmana següent. Cada mostra s'analitzava per triplicat per obtenir un valor mitjà i poder determinar possibles errors. Quan aquest era superior al 10% per algun dels cresols no es tenia en compte la concentració obtinguda en el mateix a l'hora de fer la mitjana.



**Figura 4.8.** Mufla.



**Figura 4.9.** Dessecador.



**Figura 4.10.** Balança de precisió.



**Figura 4.11.** Estufa.

#### 4.4.2. Demanda química d'oxigen

La demanda química d'oxigen (DQO) és un paràmetre que mesura la qualitat de l'aigua. És la quantitat d'oxigen necessària per oxidar químicament la matèria orgànica present en una mostra i convertir-la en diòxid de carboni i aigua.

En aquest cas, per mesurar aquest paràmetre s'utilitzava el mètode colorimètric o de reflux tancat, que consisteix en mesurar l'absorbància de les mostres amb un espectrofotòmetre (APHA-AWWA-WPCF, 1999). Aquest aparell mesurava concentracions pertanyents al rang que va de 7.468 mg/L a 1004 mg/L. Per aquest motiu, les mostres s'havien de diluir prèviament aplicant-hi un factor de dilució per fer-les entrar dins del rang de lectura.

El primer pas del procés consistia en realitzar les dilucions de les mostres a analitzar en matrassos aforats de 100 i 50 ml respectivament:

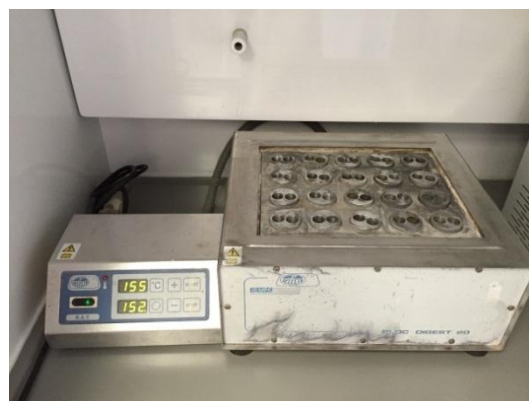
- 1 ml d'aliment en 100 ml d'aigua destil·lada per a cada un dels digestors (factor de dilució: FD=100).
- 1 ml de purga en 50 ml d'aigua destil·lada per a cada un dels digestors (FD=50).

Per prendre les quantitats anteriors s'utilitzava una pipeta automàtica. Després de realitzar les dilucions i d'abocar-les en vasos de precipitats es preparava una graella amb tubs de vidre de 10 ml i amb tap de rosca (Figura 4.12). En ells s'afegien les següents quantitats de dilucions i reactius (FD=1.67) en l'ordre indicat:

- 2.5 ml de mostra diluïda, 1.5 ml de solució digestora ( $K_2Cr_2O_7$ ) i 3.5 ml de solució àcida ( $H_2SO_4$ ). Es feien 3 rèpliques per cada mostra, és a dir, 3 per la dilució de cada aliment i 3 per la dilució de la purga de cada digestor.
- 2.5 ml d'aigua destil·lada, 1.5 ml de solució digestora i 3.5 ml de solució àcida. Es feien també 3 rèpliques. Aquests tubs són coneguts com blancs i permeten el calibratge de l'aparell de mesura.



**Figura 4.12.** Graella amb els tubs de DQO.



**Figura 4.13.** Placa calefactora.

Les mostres s'afegien amb una pipeta automàtica. El procés d'addició de la solució digestora i de la solució àcida es realitzava sota la campana extractora degut als seus graus de toxicitat. Un cop omplerts els tubs, es tapaven i es marcaven per tal de poder reconèixer-los. A

continuació, s'agitaven per homogeneïtzar-ne el contingut i s'introduïen a la placa calefactora P-SELECTA (Figura 4.13) a 150°C durant 2 hores. L'aparell s'havia de posar en funcionament uns 45 minuts abans d'introduir-hi els tubs.

Un cop transcorregut el temps de reacció, es treien els tubs del digestor i es deixaven refredar fins que arribaven a la temperatura ambient. Tot seguit, es netejaven les seves parets exterior amb alcohol per obtenir millors dades d'absorbància.

Per mesurar l'absorbància s'utilitzava un espectrofotòmetre Lovibond MD 600 SN 15/6315 (Figura 4.14), amb una longitud d'ona de 600 nm. Primer de tot es calibrava introduint-hi els tubs de mostra corresponents al blanc i prenent els valors que s'obtenien tot girant les mostres sobre si mateixes. Amb el valor més proper a 7.468 mg/L obtingut de les lectures anteriors s'ajustava l'aparell al zero. A continuació, es mesurava l'absorbància de les altres mostres de la mateixa manera, anotant el valor més baix obtingut per a cada tub.

A partir dels valors obtinguts mesurats s'obtenia la demanda química d'oxigen de la següent manera (Eq. 4.5):

$$DQO = A \cdot FD \quad (\text{Eq. 4.5})$$

on:

*DQO*: demanda química d'oxigen [mg O<sub>2</sub>/L].

*A*: absorbància mesurada amb l'espectrofotòmetre [mg O<sub>2</sub>/L].

*FD*: factor de dilució. *En el cas d'haver-hi més d'un, s'havien de multiplicar.*

Les mostres es mesuren per triplicat per tal d'obtenir un valor mitjà i poder calcular també la desviació estàndard, que permet identificar possibles errors. Pel mateix motiu, l'assaig es realitzava dos cops a la setmana.



**Figura 4.14.** Espectrofotòmetre.

#### 4.4.3. Nitrogen amoniacal

La determinació del nitrogen amoniacal és indispensable per avaluar la productivitat dels digestors ja que altes quantitats provoquen la inhibició de les partícules bacterianes. Per determinar aquest paràmetre s'utilitzava el mètode colorimètric d'indofenol (Solórzano, 1969), un compost de color blau d'intensitat proporcional a la concentració d'amoni de la mostra. L'anàlisi es realitzava un cop a la setmana.

Primer de tot s'abocaven les mostres de microalgues i purgues en tubs de plàstic, que es numeraven i s'introduïen a la centrífuga Orto-Alresa UNICEN 20 (Figura 4.15) durant 8 minuts a 42 revolucions per minut. S'havien de col·locar simètricament per assegurar el correcte funcionament de l'aparell. Un cop centrifugades, les purgues es filtraven (Figura 4.16).



**Figura 4.15.** Centrífuga.



**Figura 4.16.** Bomba de filtració.

A continuació es realitzaven les següents dilucions en matrassos aforats:

- 0.5 ml de microalgues recol·lectades, prèviament centrifugades, en 50 ml d'aigua destil·lada (FD=100).
- 2 ml de purga, prèviament centrifugada i filtrada, en 100 ml d'aigua destil·lada, per a cada un dels digestors (FD=50). D'aquestes dilucions se'n feien unes segones, amb 3 ml de dilució en 50 ml d'aigua destil·lada (FD=16,67).

Les quantitats anteriors es prenen amb una pipeta automàtica. Les dilucions obtingudes s'abocaven en erlenmeyers de 100 ml i en un altre s'afegien 50 ml d'aigua destil·lada per fer el blanc que permetia calibrar l'aparell. A cada erlenmeyer s'hi afegien els següents reactius seguint aquest ordre:

- 2 ml de nitroprusiat de sodi

- 2 ml de solució alcohòlica de fenol al 10%
- 5 ml de solució oxidant, preparada al moment d'addicionar les reactius a partir de 40 ml de solució alcalina i 20 ml de lleixiu. Havia d'estar en agitació en el moment de l'addició.

Un cop afegits els reactius s'agitaven suaument els erlenmeyers per homogeneïtzar el seu contingut i es deixaven reposar durant 1 hora i 30 minuts (Figura 4.17). Transcorregut aquest temps, es llegia l'absorbància mitjançant un espectrofotòmetre (Figura 4.18) a una longitud d'ona de 640 nm. Per llegir aquest paràmetre s'utilitzava una cel·la que s'omplia i buidava tres cops abans d'introduir-la a l'aparell. Primer de tot es mesurava la mostra corresponent al blanc i es posava l'aparell a zero. A continuació es llegien les absorbàncies de les altres mostres en ordre de menys a més concentració. El rang de validesa del mètode està comprés entre 0 i 1 ppm de  $\text{N-NH}_4^+$ . Quan la mostra adquiria un color blau molt intens es trobava fora de rang.

A partir dels valors obtinguts i de la recta de calibratge de l'espectrofotòmetre s'obtenia la concentració de nitrogen amoniacal de cada mostra (Eq. 4.6):

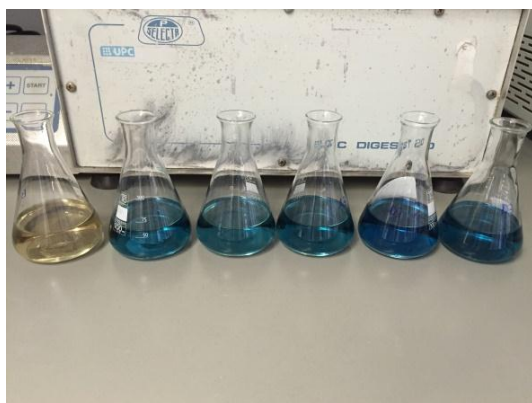
$$C_{N-NH_4} = (0,9309 \cdot A + 0,0018) \cdot FD \quad (\text{Eq. 4.6})$$

on:

$C_{N-NH_4}$ : concentració de nitrogen amoniacal [mg  $\text{N-NH}_4/\text{L}$ ].

$A$ : absorbància mesurada amb l'espectrofotòmetre [ppm].

$FD$ : factor de dilució. *En el cas d'haver-hi més d'un, s'havien de multiplicar.*



**Figura 4.17.** Erlenmeyers.



**Figura 4.18.** Espectrofotòmetre.



#### 4.4.4. pH

El pH és la mesura quantitativa de la acidesa o basicitat d'una dissolució. Es mesurava amb un pH-metre 506 Crison (Figura 4.19), que tenia una resolució de 0.01 pH/1 mV i un elèctrode model 10 455 3017 LA.

Primer de tot s'havia de calibrar el pH-metre amb dissolucions tampó de pH 4.01 i 7.00 en agitació per compensar possibles derives en l'elèctrode o pèrdues de sensibilitat en el mateix. Per mesurar el pH de les mostres, es submergia l'elèctrode en un vas de precipitats amb mostra en agitació durant uns 15-30 segons fins que el valor donat pel pH-metre estigués estabilitzat.

Es mesurava el pH dels tres aliments i de les tres purgues un cop per setmana. El pH de l'afluent del digestor 3, és a dir, el format per microalgues i palla de blat amb pretractament termoquímic, es mesurava dos cops per setmana: una just després de finalitzar el tractament i una altra quatre dies després.



Figura 4.19. pH-metre.

#### 4.4.5. Composició del biogàs

Per determinar la composició del biogàs s'utilitzava la cromatografia de gasos. Aquesta tècnica separa els compostos orgànics i inorgànics volàtils i tèrmicament estables a temperatures de fins a 350-400°C (Skoog et al., 2008). La separació es duu a terme com a conseqüència del repartiment entre una fase gasosa (heli) que flueix i una fase estacionària continguda en una columna cromatogràfica. La fase mòbil no interactua amb les molècules dels compostos a separar, la seva única funció es transportar la mostra de gas a través de la columna.

En aquest cas s'utilitzava un cromatògraf de gasos Trace GC Thermo Finnigan (Figura 4.20), que disposa d'un detector TCD que mesura la conductivitat tèrmica de l'heli deguda a la presència de la mostra injectada. L'anàlisi es realitzava dues vegades a la setmana per veure l'evolució en la composició del biogàs. De cada digestor s'extreia 1 ml de gas de la presa de mostres de gas i s'introduïa al port d'injecció situat a la part superior del cromatògraf de manera ràpida.

El detector enviava un impuls elèctric al sistema de dades Chrom-card for Trace, que analitzava els compostos de la mostra. Un minut i mig després de la injecció s'obtenia un cromatograma que reflectia els pics de metà, així com els de diòxid de carboni i altres gasos. L'ordre en què apareixien aquests pics depenia de la conductivitat tèrmica i és per això que el pic de metà es trobava a l'esquerra del pic de diòxid de carboni.

L'àrea dels pics obtinguts era proporcional als mols de cada gas presents en la mostra i aquestes relacions s'establien mitjançant rectes de calibrat (Eq. 4.9 i Eq. 4.10):

$$M_{CH_4} = 1,9678 \cdot 10^{-12} \cdot A_{CH_4} + 1,54504 \cdot 10^{-8} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

on:

$M_{CH_4}$ : quantitat de metà [mol].

$A_{CH_4}$ : àrea corresponent al pic de metà obtingut al cromatògraf.

$$M_{CO_2} = 1,37058 \cdot 10^{-12} \cdot A_{CO_2} + 1,73434 \cdot 10^{-7} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

on:

$M_{CO_2}$ : quantitat de diòxid de carboni [mol].

$A_{CO_2}$ : àrea corresponent al pic de diòxid de carboni obtingut al cromatògraf.

La concentració de metà es calculava amb la següent expressió (Eq. 4.11):

$$C_{CH_4} = 100 \cdot \frac{M_{CH_4}}{M_{CH_4} + M_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

on:

$C_{CH_4}$ : concentració de metà de la mostra [%].

$M_{CH_4}$ : quantitat de metà [mol].

$M_{CO_2}$ : quantitat de diòxid de carboni [mol].

La concentració de diòxid de carboni, per la seva banda, es calculava amb la següent expressió (Eq. 4.12):

$$C_{CO_2} = 100 - \% CH_4 \quad (\text{Eq. 4.12})$$

on:

$C_{CO_2}$ : concentració de diòxid de carboni de la mostra [%].

$C_{CH_4}$ : concentració de metà de la mostra [%].



**Figura 4.20.** Cromatògraf de gasos.

#### 4.4.6. Carboni orgànic i nitrogen totals

Un altre paràmetre de control era la ràtio entre el carboni orgànic total (TOC) i el nitrogen total (TN) presents en el substrat. Alts valors d'aquesta ràtio poden comportar una taxa baixa de transformació cel·lular pels microorganismes, mentre que els valors baixos poden causar problemes d'inhibició per amoníac.

Per a calcular aquests paràmetres s'utilitzava un analitzador Analytik Jena 2100S (Figura 4.21) que mesurava:

- Carboni inorgànic total (TIC): format pel diòxid de carboni ( $CO_2$ ), l'àcid carbònic ( $H_2CO_3$ ), el bicarbonat ( $HCO_3^-$ ) i el carbonat ( $CO_3^{2-}$ ).
- Carboni total (TC): suma del carboni orgànic total i el carboni inorgànic total.
- Nitrogen total (TN): suma del nitrogen orgànic total (proteïnes, àcids nucleics) i l'ió amoni  $NH_4^+$ .

En l'aparell, el carboni es mesurava mitjançant un procediment d'oxidació catalítica a  $950^\circ C$  i anàlisi per infrarojos, mentre que el nitrogen es mesurava per conductivitat tèrmica.

Primer de tot s'homogeneïtzaven les mostres contingudes en petites ampolles de vidre mitjançant un homogeneïtzador Polytron (Figura 4.22) durant 3.5 minuts en el cas dels



afluents i durant 2.5 minuts en el cas dels efluents. A continuació es diluïen les mostres obtingudes amb un factor de dilució 50: 2 ml de mostra en 100 ml d'aigua destil·lada.

Per a cada dilució s'havien de realitzar dues injeccions en dos punts d'entrada diferents de l'analitzador. Cada una d'aquestes mostres s'agafava en agitació mitjançant una agulla de 500 µl. En la primera injecció l'analitzador mesurava el carboni inorgànic total, mentre que en la segona s'obtenien el carboni i el nitrogen totals.

Les dades eren analitzades mitjançant el programa Multiwin que calculava el carboni orgànic total a partir dels valors obtinguts de carboni inorgànic total i carboni total (Eq. 4.13)

$$TOC = TC - TIC \quad (\text{Eq. 4.13})$$

on:

*TOC*: carboni orgànic total [g/L].

*TC*: carboni total [g/L].

*TIC*: carboni inorgànic total [g/L].

A partir de les dades obtingudes es calculava la ràtio entre carboni orgànic total i nitrogen total. Aquesta anàlisi es realitzava un cop per setmana. De cada dilució se'n feien dues rèpliques, per obtenir un valor mitjà. A més, mitjançant el coeficient de variació, paràmetre que també calculava el programa, es podien analitzar possibles errors. Es considerava que el màxim coeficient admissible era del 20%.



**Figura 4.21.** Analitzador de carboni i nitrogen totals.



**Figura 4.22.** Homogeneïtzador.

## 4.5. Quantificació del biogàs

El biogàs produït per cada digestor es mesurava mitjançant un sistema de vasos comunicants connectat a la part superior del digestor a través d'un tub de goma (Figura 4.3). El sistema estava format per dues columnes de vidre amb aigua en el seu interior que es movia a causa de la pressió del gas produït en el digestor. Un sensor de nivell s'activava cada cop que entrava en contacte amb l'aigua desplaçada pel gas i es registrava en un comptador, que sumava un cicle. Cada cicle equivalia a un volum de 50 mL de gas produït.

La producció diària de biogàs es mesurava amb la següent expressió (Eq. 4.14):

$$V_b = 0,05 \cdot (C_i - C_{i-1}) \quad (\text{Eq. 4.14})$$

on:

$V_b$ : volum de biogàs produït [L/d].

$C_i$ : nombre de voltes indicat pel comptador.

$C_{i-1}$ : nombre de voltes indicat pel comptador 24 h abans.

### 4.5.1. Producció i rendiment de metà

A partir del volum diari de biogàs produït es calculava la producció de metà de la següent manera (Eq. 4.15):

$$V_{CH_4} = \frac{V_b}{V_d} \cdot \frac{C_{CH_4}}{100} \quad (\text{Eq. 4.15})$$

on:

$V_{CH_4}$ : volum de metà produït [L CH<sub>4</sub>/L·d].

$V_b$ : volum de biogàs produït [L/d].

$V_d$ : volum útil del digestor [L]. *En aquest cas eren 1.5 L.*

$C_{CH_4}$ : concentració de metà del biogàs produït [%].

A més, es calculava el rendiment del metà diàriament a partir del volum de biogàs produït i de la velocitat de càrrega orgànica a 20 dies. Per obtenir aquest últim paràmetre s'utilitzava la mitjana aritmètica de les càrregues orgàniques dels últims vint dies, calculades mitjançant la següent expressió (Eq. 4.16):

$$VCO = SV_a \cdot \frac{V_i}{V_d} \quad (\text{Eq. 4.16})$$

on:

$VCO$ : velocitat de càrrega orgànica [g SV/L·d].

$SV_d$ : concentració de sòlids volàtils de l'aliment [g SV/L].

$V_i$ : volum d'efluent diari [L/d]. *En aquest cas eren 0.075 L/d.*

$V_d$ : volum útil del digestor [L]. *En aquest cas eren 1.5 L.*

A partir de la producció de metà i de la càrrega orgànica a 20 dies es calculava el rendiment o producció específica de metà de la següent manera (Eq. 4.17):

$$\eta_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{VCO_{20d}} \quad (\text{Eq. 4.17})$$

on:

$\eta_{CH_4}$ : rendiment de metà [L CH<sub>4</sub>/g SV].

$V_{CH_4}$ : volum de metà produït [L CH<sub>4</sub>/L·d].

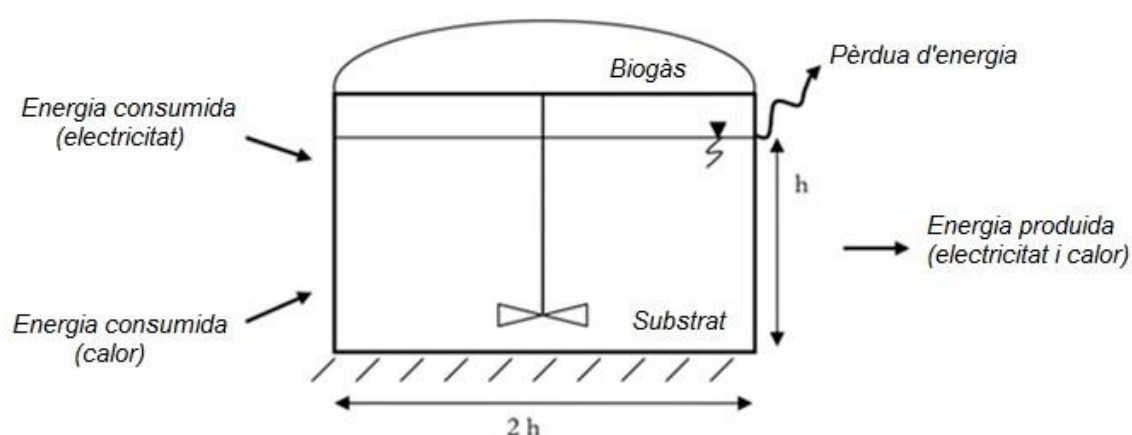
$VCO_{20d}$ : velocitat de càrrega orgànica a 20 dies [g SV/L·d].

## 4.6. Estudi energètic

Per poder analitzar si el procés dut a terme en els digestors anaerobis del laboratori és extrapolable a instal·lacions a gran escala, cal dur a terme un estudi energètic de viabilitat. Els digestors anaerobis són reactors de mescla completa i necessiten electricitat per a bombejar i mesclar el substrat. A més, també necessiten calor per tal de mantenir la temperatura dins del rang mesofílic i per compensar les pèrdues que es produeixen en les parets del digestor (Ferrer et al., 2009). D'altra banda s'avaluarà si el cost del pretractament es veu compensat posteriorment amb l'energia produïda.

### 4.6.1. Característiques de l'estudi

Per realitzar el balanç energètic de l'experiment dut a terme es va considerar un digestor model de forma cilíndrica amb una relació altura-amplada de 1:2 (Metcalf & Eddy, 2003). Del volum total del reactor un 80% estava ocupat pel substrat mentre que el 20% restant corresponia al biogàs produït (Figura 4.23). Es va considerar que les parets estaven fetes de formigó per tal de proporcionar aïllament a les parets. El coeficient de transferència de calor a través d'aquestes era de 1 W/m<sup>2</sup>·°C (Metcalf & Eddy, 2003). A la zona superior d'emmagatzematge de biogàs no es tenen en compte les pèrdues ja que el biogàs aïllava la coberta (Figura 4.23).



**Figura 4.23.** Funcionament dels reactors d'estudi (Ferrer et al., 2009).

Es consideren tres casos d'estudi:

- Reactor de digestió de microalgues en el qual es produeix una recuperació d'energia en forma de producció de biogàs.
- Reactor de codigestió de microalgues i palla de blat en el qual es produeix una recuperació d'energia en forma de producció de biogàs.
- Reactor de codigestió de microalgues i palla de blat amb pretractament termoquímic en el qual es produeix una recuperació d'energia en forma de producció de biogàs i a partir del refredament del substrat des de la temperatura de pretractament fins la temperatura de digestió.

En els tres casos els paràmetres utilitzats van ser els mateixos. Es va considerar un temps de retenció hidràulic de 20 dies, el mateix que en l'estudi al laboratori. Es va fixar un cabal d'entrada de  $100 \text{ m}^3/\text{d}$  i un volum útil del reactor de  $2000 \text{ m}^3$ . El resum de tots els paràmetres utilitzats en els apartats posteriors del balanç energètic es troben a la taula 4.3.

**Taula 4.3.** Paràmetres emprats en el balanç energètic.

Paràmetre	Unitats	Valor	Referència
Densitat de l'aigua ( $\rho$ )	$\text{kg}/\text{m}^3$	1000	Metcalf & Eddy, 2003
Calor específica de l'aigua ( $\gamma$ )	$\text{kJ}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$	4.18	Metcalf & Eddy, 2003
Temperatura ambient ( $T_a$ )	$^\circ\text{C}$	20	Fixat
Temperatura de digestió ( $T_d$ )	$^\circ\text{C}$	37	Aquest estudi
Temperatura de pretractament ( $T_p$ )	$^\circ\text{C}$	75	Aquest estudi
Coefficient de transferència de calor ( $k$ )	$\text{kJ}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot^\circ\text{C}$	86.4	Metcalf & Eddy, 2003

Recuperació de calor mitjançant intercanviador de calor ( $\phi$ )	-	0.7	Lu et al., 2008
Consum elèctric del bombeig ( $\theta$ )	$\text{kJ/m}^3$	1800	Lu et al., 2008
Consum elèctric de l'agitació ( $\omega$ )	$\text{kJ/m}^3 \cdot \text{d}$	300	Lu et al., 2008
Poder calorífic inferior del metà ( $\xi$ )	$\text{kJ/m}^3$	35800	Metcalf & Eddy, 2003
Cabal d'entrada diari (Q)	$\text{m}^3/\text{d}$	100	Fixat
Temps de retenció hidràulic (TRH)	d	20	Aquest estudi
Volum útil ( $V_u$ )	$\text{m}^3$	2000	Calculat
Radi del reactor (r)	m	8.6	Calculat
Altura del reactor (h)	m	10.75	Calculat
Àrea de les parets de formigó (A)	$\text{m}^2$	465	Calculat

En aquest estudi s'analitza un sistema de cogeneració d'energia que consisteix en obtenir simultàniament energia elèctrica i tèrmica a partir de l'energia primària del biogàs produït en els digestors. Per fer el balanç caldrà calcular els consums d'energia tèrmica i elèctrica de cada reactor, alhora que es calcularà l'energia tèrmica i elèctrica produïda a partir del biogàs tenint en compte les eficiències de conversió d'energia en cada cas.

#### 4.6.2. Energia tèrmica consumida

El consum d'energia tèrmica en els reactors serà diferent degut als processos que s'hi duen a terme. L'aplicació del pretractament termoquímic en un dels reactors implicarà una major despesa energètica en forma de calor.

En el reactor de codigestió de microalgues i palla de blat, així com en el de digestió de microalgues com a únic substrat, el consum d'energia tèrmica es deu a dos factors. El primer d'ells és l'aplicació de calor al reactor per assolir i mantenir una temperatura mesofílica (37°C). El segon és la pèrdua de calor a través de les parets del reactor. En total, l'energia tèrmica consumida per aquests reactors es calcula a partir de la següent expressió (Eq. 4.18):

$$E_{i,t} = \rho Q \gamma (T_d - T_a) + kA(T_d - T_a) \quad (\text{Eq. 4.18})$$

on:

$E_{i,t}$ : energia tèrmica consumida pel reactor [kJ/d].

$\rho$ : densitat de l'aigua [ $\text{kg/m}^3$ ].

$Q$ : cabal d'entrada diari [ $\text{m}^3/\text{d}$ ].

$\gamma$ : calor específica de l'aigua [ $\text{kJ}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$ ].

$T_d$ : temperatura de digestió [ $^\circ\text{C}$ ].

$T_a$ : temperatura ambient [ $^\circ\text{C}$ ].

$k$ : coeficient de transferència de calor [ $\text{kJ}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot^\circ\text{C}$ ].

$A$ : àrea de les parets de formigó [ $\text{m}^2$ ].

En el cas del reactor en què s'aplica el pretractament termoquímic, a la pèrdua de calor a través de les parets s'ha d'afegir el consum d'energia per fer escalfar el reactor des de la temperatura ambient ( $20^\circ\text{C}$ ) fins a la temperatura de pretractament ( $75^\circ\text{C}$ ). No obstant, degut a que el reactor es troba a una temperatura mesofílica ( $35^\circ\text{C}$ ) es produeix una recuperació d'energia pel refredament del substrat des de la temperatura de pretractament fins a aquesta. L'expressió per a calcular l'energia tèrmica total que consumeix aquest reactor es calcula mitjançant aquesta expressió (Eq. 4.19):

$$E_{i,t} = \rho Q \gamma (T_p - T_a) + k A (T_d - T_a) - \rho Q \gamma (T_p - T_d) \phi \quad (\text{Eq. 4.19})$$

on:

$E_{i,t}$ : energia tèrmica consumida pel reactor [ $\text{kJ}/\text{d}$ ].

$\rho$ : densitat de l'aigua [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

$Q$ : cabal d'entrada diari [ $\text{m}^3/\text{d}$ ].

$\gamma$ : calor específica de l'aigua [ $\text{kJ}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$ ].

$T_p$ : temperatura de pretractament [ $^\circ\text{C}$ ].

$T_a$ : temperatura ambient [ $^\circ\text{C}$ ].

$T_d$ : temperatura de digestió [ $^\circ\text{C}$ ].

$k$ : coeficient de transferència de calor [ $\text{kJ}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot^\circ\text{C}$ ].

$A$ : àrea de les parets de formigó [ $\text{m}^2$ ].

$\phi$ : Recuperació de calor mitjançant intercanviador de calor.

#### 4.6.3. Energia elèctrica consumida

El consum d'energia elèctrica en els tres reactors serà el mateix. Aquest és degut a l'energia necessària per bombejar el substrat i per a mantenir-lo en agitació a l'interior del digestor. L'energia elèctrica total consumida és la següent (Eq. 4.20):

$$E_{i,e} = Q\theta + V\omega \quad (\text{Eq. 4.20})$$

on:

$E_{i,e}$ : energia elèctrica consumida pel reactor [kJ/d].

$Q$ : cabal d'entrada diari [ $\text{m}^3/\text{d}$ ].

$\theta$ : consum elèctric del bombeig [ $\text{kJ}/\text{m}^3$ ].

$V$ : volum del reactor [ $\text{m}^3$ ].

$\omega$ : consum elèctric de l'agitació [ $\text{kJ}/\text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{d}$ ].

#### 4.6.4. Energia produïda

L'energia produïda per cada reactor es calcula a partir de la producció específica de metà de cada un dels digestors. Cal tenir en compte quina és l'eficiència de conversió de l'energia específica de cada reactor en energia tèrmica i elèctrica. Aquestes eficiències es calculen a partir de la potència primària del biogàs produït (Eq. 4.21 i 4.22).

$$\eta_e = 0,09111524 + 0,039537 \cdot \ln(P) \quad (\text{Eq. 4.21})$$

on:

$\eta_e$ : eficiència de conversió d'energia en energia elèctrica.

$P$ : potència primària del biogàs [W].

$$\eta_t = 0,923315 - 0,061941823 \cdot \ln(P) \quad (\text{Eq. 4.22})$$

on:

$\eta_t$ : eficiència de conversió d'energia en energia tèrmica.

$P$ : potència primària del biogàs [W].

Un cop calculades les dues eficiències ja es pot procedir a calcular la producció d'energia en el reactor (Eq. 4.23):

$$E_o = \eta_{CH_4} \cdot \Sigma \cdot VCO \cdot V \cdot \eta \quad (\text{Eq. 4.23})$$

on:

$E_o$ : energia total produïda pel reactor [kJ/d].

$\eta_{CH_4}$ : rendiment de metà [ $\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg SV}$ ].

$\Sigma$ : poder calorífic inferior del metà [kJ/m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>].

$VCO$ : velocitat de càrrega orgànica [kg SV/m<sup>3</sup><sub>reactor</sub>·d].

$V$ : volum útil [m<sup>3</sup>].

$\eta$ : eficiència de conversió d'energia.

#### 4.6.5. Balanç energètic

Per realitzar el balanç energètic s'avaluen dos paràmetres. D'una banda es calcula la diferència entre l'energia produïda i l'energia consumida, per al cas de l'energia tèrmica, de l'energia elèctrica i en total (Eq. 4.24). D'altra banda s'avalua el quocient entre energia produïda i l'energia consumida (Eq. 4.25).

$$\Delta E = E_o - E_i \quad (\text{Eq. 4.24})$$

on:

$\Delta E$ : increment d'energia [kJ/d].

$E_o$ : energia produïda pel reactor [kJ/d].

$E_i$ : energia consumida pel reactor [kJ/d].

$$RE = \frac{E_o}{E_i} \quad (\text{Eq. 4.25})$$

on:

$RE$ : relació d'energies.

$E_o$ : energia produïda pel reactor [kJ/d].

$E_i$ : energia consumida pel reactor [kJ/d].



## 5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts durant quatre mesos d'estudi. Les primeres set setmanes van formar part del període d'aclimatació dels digestors, essent tots tres alimentats amb el mateix substrat, microalgues únicament, a fi d'assegurar que els microorganismes s'acimatessin i que els reactors funcionessin correctament. A partir de la vuitena setmana es van començar a alimentar amb els substrats descrits en apartats anteriors per tal de poder estudiar i comparar l'efecte de la codigestió i el pretractament amb la digestió de les microalgues.

### 5.1. Caracterització de les mostres

Periòdicament s'analitzaven mostres dels tres afluents (aliments) i dels tres efluents (purgues). Els paràmetres analitzats van ser els següents: demanda química d'oxigen (DQO), nitrogen amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), concentració de sòlids totals (ST) i volàtils (SV), pH, proporció de metà ( $\text{CH}_4$ ) i ràtio carboni orgànic/nitrogen (TOC/NT).

L'evolució de cada un d'aquests paràmetres al llarg de l'experiment s'analitza en propers apartats. A la taula 5.1 es pot veure un resum dels diferents paràmetres analitzats, tant per als influents com per als efluents.

**Taula 5.1.** Caracterització de les mostres. Valors mitjans i desviació estàndard (entre parèntesi).

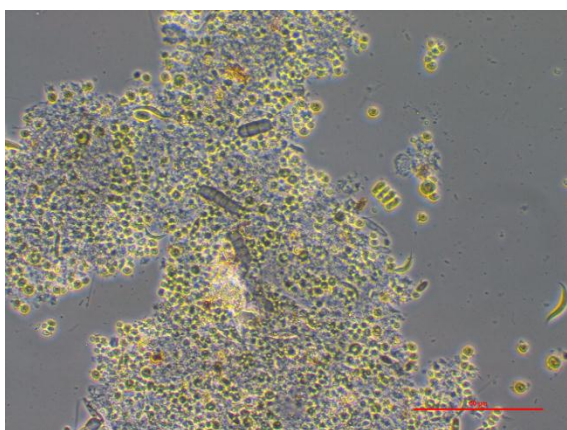
Afluents (entrada)			
	Digestió (control)	Codigestió	Codigestió amb pretractament
SV (%)	2.30 (0.12)	2.22 (0.15)	2.19 (0.18)
ST (%)	3.00 (0.25)	2.82 (0.14)	2.93 (0.26)
SV/ST	0.77 (0.04)	0.79 (0.06)	0.74 (0.04)
$\text{NH}_4$ (mg $\text{N-NH}_4^+$ /L)	13.84 (4.82)	-	-
pH	6.95 (0.09)	6.79 (0.13)	12.22 (0.32)
Efluents (sortida)			
	Digestió (control)	Codigestió	Codigestió amb pretractament
SV (%)	1.46 (0.07)	1.34 (0.06)	1.20 (0.08)
ST (%)	2.17 (0.07)	1.90 (0.15)	1.98 (0.07)
SV/ST	0.68 (0.02)	0.71 (0.03)	0.60 (0.03)
$\text{NH}_4$ (mg $\text{N-NH}_4^+$ /L)	282.81 (47.38)	240.43 (39.73)	247.83 (56.50)
pH	7.53 (0.30)	7.33 (0.22)	7.42 (0.12)

A la taula s'observa com les concentracions de sòlids totals i de sòlids volàtils dels afluents eren superiors a les concentracions obtingudes en el cas dels efluents. Això implica una eliminació de sòlids durant la digestió i, per tant, un correcte funcionament dels reactors.

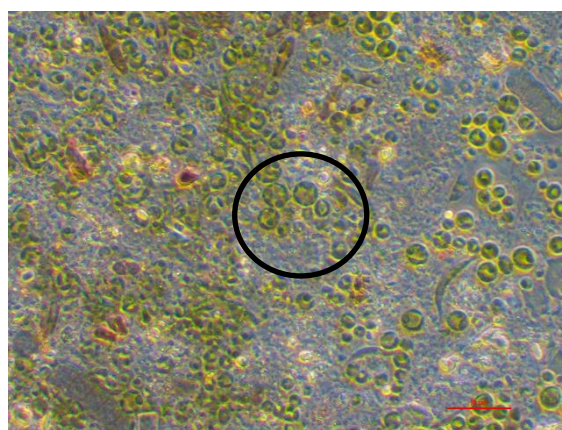
Pel que fa al nitrogen amoniacal es veu com aquest augmenta durant la digestió, ja que té valors superiors en els efluents que en els aliments. Aquest nitrogen prové de la hidròlisi de les proteïnes que formen part de la composició de les microalgues i, per tant, és un altre fet que implica que el procés es duia a terme adequadament.

En termes de pH, els valors òptims han d'estar en el rang d'entre 6.5 i 8 (Flotats, 1995). Com s'observa a la taula tots els valors es troben dins del rang, a excepció de l'afluent corresponent al pretractament termoquímic, que té un pH més elevat degut a l'òxid de calci.

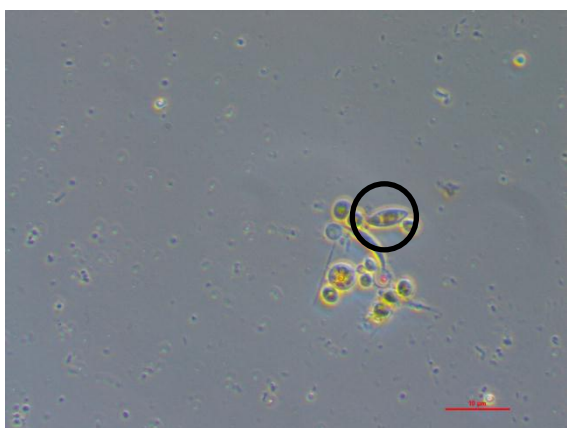
També s'ha analitzat la composició de les microalgues a nivell microscòpic (Figura 5.1). S'ha observat que l'espècie majoritària són del gènere *Chlorella* sp. (Figura 5.2). En menors proporcions també podem observar altres gèneres com *Scenedesmus* sp. i diatomees (Figures 5.2 i 5.3).



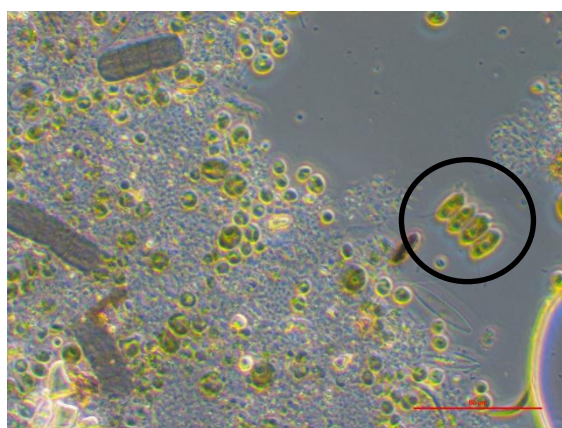
**Figura 5.1.** Imatge microscòpica de la biomassa algal.



**Figura 5.2.** Ampliació de *Chlorella* sp.



**Figura 5.3.** Ampliació de diatomea.



**Figura 5.4.** Ampliació de *Scenedesmus* sp.

### 5.1.1. Concentració i eliminació de sòlids volàtils

Durant l'estudi es van analitzar les concentracions de sòlids volàtils dels aliments i purgues de cada un dels digestors seguint el procediment indicat en l'apartat 4.4.1. Les concentracions de sòlids volàtils de les purgues es van analitzar dos o tres cops per setmana mentre que les dels aliments s'analitzaven un cop a la setmana.

Com s'ha comentat en apartats anteriors, tots els digestors s'alimentaven amb la mateixa velocitat de càrrega orgànica, que era de 1.1 g SV/L·dia. Per aconseguir-ho, la concentració de sòlids volàtils havia de ser de 22 g SV/L, o el que és el mateix, del 2.2%. En la figura 5.5 es pot observar com, durant el període d'aclimatació en el qual els tres digestors eren alimentats només amb biomassa algal, l'aliment tenia concentracions variables en el rang d'entre 1.56 i 2.43% de sòlids volàtils. Quan es comencen a alimentar els tres digestors amb el substrat corresponent, la concentració de sòlids volàtils dels aliments es troba en l'entorn del 2.2%, percentatge necessari per assolir la velocitat de càrrega orgànica preestablerta.

Pel que fa als efluents, les concentracions de sòlids volàtils eren considerablement inferiors a les obtingudes en els afluents. Això implica que els sòlids eren degradats durant el procés de digestió. Comparant-los entre ells, els efluents corresponents a la codigestió de microalgues i palla de blat amb i sense pretractament presentaven percentatges d'1.3 i 1.1 respectivament, valors inferiors als de l'efluent de digestió, que es trobava al voltant de l'1.4%. Aquest fet es deu a que el substrat format per microalgues i palla utilitzat per a la codigestió era més biodegradable que la biomassa. A més, l'aplicació del pretractament termoquímic també afavoria la degradació dels sòlids, doncs l'efluent corresponent a aquest digestor presentava concentracions inferiors a les del cas sense pretractar.

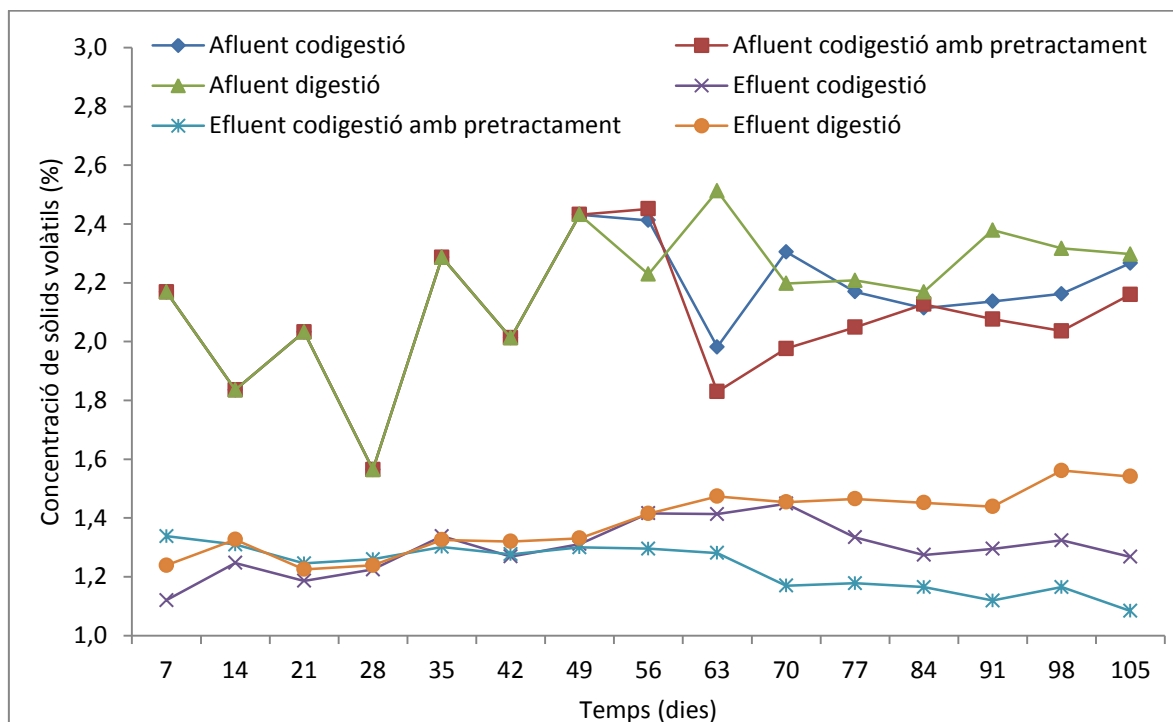
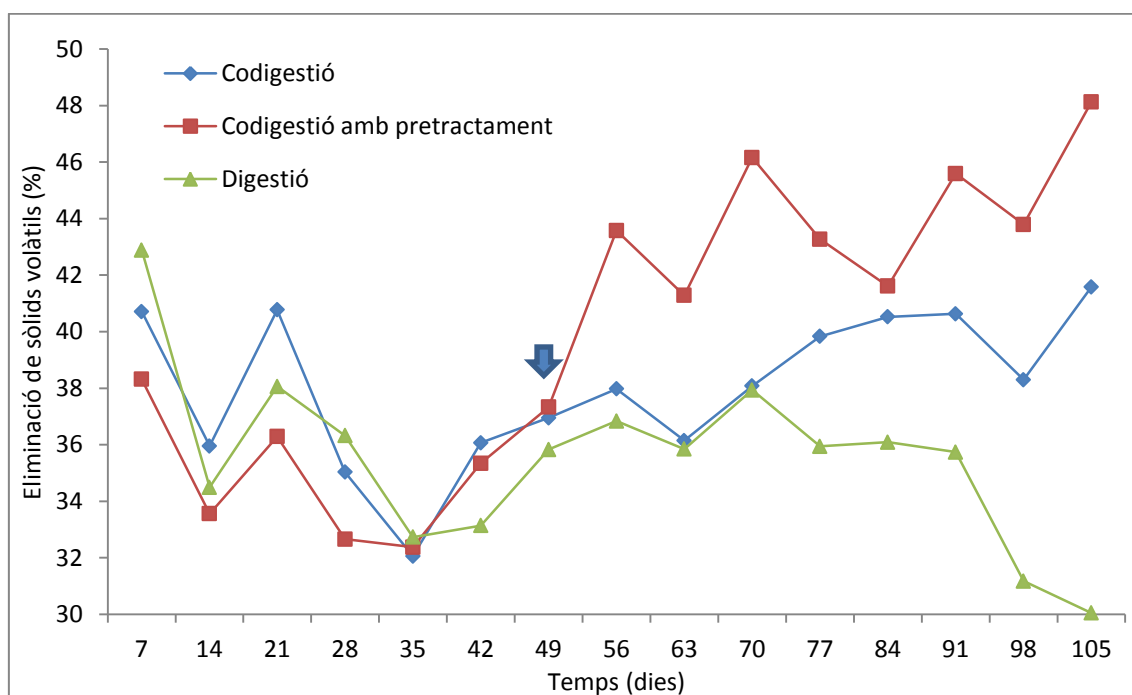


Figura 5.5. Variació temporal del percentatge de sòlids volàtils de les mostres.

Com s'ha comentat anteriorment, les purgues tenien concentracions de sòlids volàtils inferiors a les dels aliments i, per tant, durant la digestió es produïa una eliminació de part d'aquests sòlids com es pot veure en la figura 5.2. Durant el període d'aclimatació, els tres digestors tenien percentatges similars d'eliminació de sòlids volàtils que a més seguien la mateixa tendència, oscil·lant entre el 32.4 i el 42.9%. Les variacions en l'eliminació estaven estrictament relacionades amb la concentració de sòlids volàtils de les microalgues.

Un cop es comencen a alimentar els digestors amb els diferents substrats, es pot observar com l'eliminació de sòlids augmenta considerablement en el cas del reactor de codigestió amb pretractament, passant del 37.3% al 48.1%. També s'observa un augment, encara que més moderat, en el cas de la codigestió sense pretractament, on es passa del 36.9% al 41.6%. En el reactor de digestió de microalgues, l'eliminació de sòlids volàtils es manté al voltant del 35-37%. Per tant, l'aplicació tant de la codigestió com del pretractament contribueix a una millor degradabilitat del substrat. En el cas de la codigestió de microalgues i palla l'eliminació de sòlids volàtils augmenta a llarg termini, ja que durant les primeres setmanes la tendència de la recta és pràcticament la mateixa que en el cas de la digestió de microalgues com a únic substrat. En el cas de l'aliment pretractat, en canvi, la incidència en l'eliminació de sòlids és immediata, ja que des de la primera setmana experimenta un notable augment respecte als altres dos digestors.



**Figura 5.6.** Variació temporal de l'eliminació de sòlids volàtils dels digestors.

De manera global, durant el procés d'anàlisi de la digestió amb els diferents substrats l'eliminació de sòlids volàtils va ser la que es detalla a la taula 5.6. Es veu, doncs, com el digestor que més sòlids elimina és el que s'alimenta amb el substrat format per microalgues i palla de blat amb un pretractament previ. En aquest cas l'eliminació és del 43.6%. Aquest valor és superior al d'eliminació del digestor que s'alimenta amb el mateix substrat sense pretractar,

que és del 38.9%. S'observa, per tant, que el tractament termoquímic previ incideix en aquest factor. Finalment i en tercer lloc, el digestor que s'alimenta amb microalgues com a únic substrat té una eliminació de sòlids volàtils inferior als altres dos, del 36.4%.

**Taula 5.2.** Eliminació de sòlids volàtils. Valors mitjans i desviació estàndard (entre parèntesi).

	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Eliminació de sòlids volàtils (%)	36.4 (2.85)	38.9 (2.69)	43.6 (5.19)

### 5.1.2. Demanda química d'oxigen

La demanda química d'oxigen (DQO) s'analitzava dos cops per setmana, tant per als afluents com per als efluents, seguint el procediment detallat a l'apartat 4.4.2.

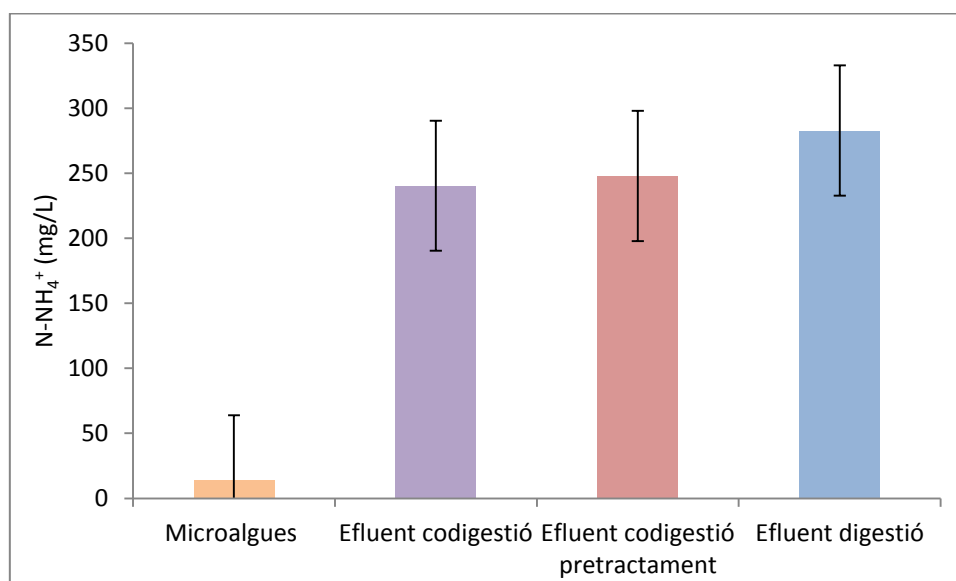
Com que no s'introdueix oxigen en els digestors, tota la demanda química d'oxigen que entra ha de ser igual a la que surt, en forma de residu o de gasos. El diòxid de carboni que es produeix té una demanda química d'oxigen nul·la per ser una molècula oxidada. És per això que la demanda química d'oxigen de sortida que falti per igualar la d'entrada estarà en forma de metà en el biogàs (Flotats i Sarquella, 2008).

Després de realitzar les anàlisis no s'han obtingut els resultats esperats. El mètode emprat per mesurar-la no era adequat quan hi ha presència de palla en els afluents. Així com els resultats d'eliminació de DQO per a la biomassa algal sí que eren semblants als d'estudis anteriors, no es pot extreure una conclusió per als casos de la codigestió.

### 5.1.3. Concentració de nitrogen amoniacal

El percentatge de nitrogen amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) es mesurava setmanalment per a les microalgues i els tres efluents seguint el procediment detallat en l'apartat 4.4.3. Com es pot observar en la figura 5.7, els valors de nitrogen amoniacal eren molt superiors en les purgues que en les microalgues. En el cas de la biomassa algal, la concentració oscil·lava entre els 9 i 23  $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$ , mentre que els valors registrats en els efluents es trobaven en el rang de 192 a 336  $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$ . Això es deu a la degradació de les proteïnes que es produeix durant la digestió. Aquest procés provoca l'alliberació de nitrogen en forma d'amoni.

S'observa com l'addició de palla als afluents fa disminuir la quantitat d'amoni alliberat, ja que els valors mitjans corresponents als efluents de codigestió amb i sense pretractament, de 240 i 248  $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$  respectivament, són inferiors al de l'efluent de digestió, que assoleix un valor mitjà de 282  $\text{mg N-NH}_4^+/\text{L}$ . A més, el pretractament termoquímic aplicat al substrat format per microalgues i palla de blat produeix una major degradació de les proteïnes, tot i que a una escala no molt significativa.



**Figura 5.7.** Valors mitjans i desviació estàndard de la concentració de nitrogen amoniacal.

Les concentracions de nitrogen amoniacal s'han de controlar i en cap cas poden superar els 1700 mg N-  $\text{NH}_4^+$ /L després de la digestió, valor a partir del qual es podria produir la inhibició del procés (Schwede et al., 2013). En aquest cas, les proporcions de nitrogen en els tres efluentes eren considerablement inferiors al valor límit establert i, per tant, el procés s'estava realitzant correctament i sense risc d'inhibició per part d'aquest component.

#### 5.1.4. Valor del pH

Durant tres setmanes de l'estudi es va analitzar el pH de cadascun dels aliments i purgues. Com es pot observar en la taula 5.3, tots els efluentes i dos dels afluents presenten un pH situat en el rang de 6.5 a 8, valors òptims per a la digestió anaeròbia (Flotats, 1995).

La única excepció és l'afluent al qual se li aplicava el pretractament termoquímic. Aquest presentava un pH situat entre 11.9 i 12.5 degut a la incorporació d'òxid de calci (CaO). Aquest òxid fa augmentar el valor del pH degut a la seva basicitat. No obstant, aquest augment es veu ràpidament neutralitzat a l'interior del reactor, ja que l'efluent corresponent al mateix digestor no presenta valors de pH més elevats que els altres dos efluentes. Això es deu a l'efecte buffer o tampó, que regula els canvis en el pH.

**Taula 5.3.** pH de les mostres.

Setmana	Afluents			Efluentes		
	Digestió	Codigestió	Codigestió pretractament	Digestió	Codigestió	Codigestió pretractament
1	7.05	6.80	12.53	7.92	7.35	7.39
2	6.93	6.65	11.90	7.60	7.35	7.60
3	6.88	6.91	12.24	7.20	7.05	7.31

A més, es van analitzar els canvis en el pH de l'aliment sotmès a pretractament termoquímic amb el pas del temps prenent dues mesures. La primera es realitzava quan l'aliment assolía la temperatura ambient justament després de retirar-lo de l'estufa en la qual es duia a terme el pretractament. La segona mesura tenia lloc quatre dies després. Els resultats obtinguts es poden observar en la taula 5.4. Es pot apreciar com el pH augmentava lleugerament amb el temps degut a la millor dissolució de l'òxid de calci. No obstant, aquest percentatge és pràcticament inapreciable.

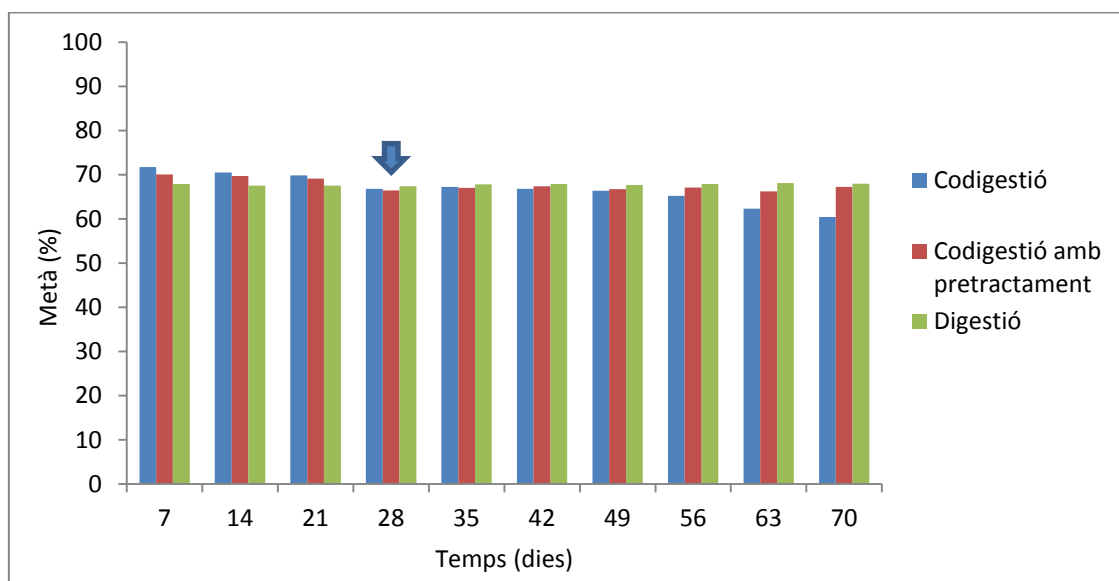
**Taula 5.4.** pH de l'afluent del reactor de codigestió amb pretractament.

Setmana	Dia 1	Dia 5
1	12.30	12.53
2	11.84	11.90
3	12.00	12.24

### 5.1.5. Composició del biogàs

Dos cops per setmana s'analitzava la composició del biogàs produït pels tres digestors, com es detalla en l'apartat 4.4.5. Els dos principals components del gas que generen els digestors són el metà i el diòxid de carboni. La proporció de metà, segons diversos estudis, ha d'estar entre el 55 i el 70% (Sialve et al., 2009).

Com es pot observar en la figura 5.8, la quantitat de metà sempre es trobava entre el 60 i el 72%, i per tant, dins del rang observat en els diferents estudis. Tant durant el període d'aclimatació com durant el període d'estudi en el qual els tres digestors s'alimenten amb substrats diferents, el percentatge era molt similar.



**Figura 5.8.** Percentatge de metà al biogàs produït.

La proporció de metà en el biogàs produït depèn del tipus de microalgues que s'estan utilitzant però no de l'addició de palla de blat o de la realització d'un pretractament termoquímic. Com es pot observar els resultats són pràcticament invariants al llarg de totes les setmanes d'estudi, alhora que els tres reactors presenten percentatges molt similars, com es pot observar en la taula 5.5, tots ells entre el 66 i el 68%.

**Taula 5.5.** Percentatge de metà en el biogàs produït. Valors mitjans i desviació estàndard (entre parèntesi).

	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Contingut de metà (%)	67.73 (0.25)	66.14 (3.23)	67.42 (1.19)

### 5.1.6. Anàlisi del carboni orgànic i nitrogen totals

Com va succeir amb la metodologia de la demanda química d'oxigen, el mètode emprat per mesurar el carboni orgànic i el nitrogen totals de les mostres no ha sigut adequat. La presència de palla en el substrat produïa en molts casos l'obtenció de l'agulla i els resultats obtinguts no són els esperats.

No obstant, es poden obtenir ambdós paràmetres de forma teòrica. A partir dels valors d'aquests s'obtenen les ràtios carboni/nitrogen dels afluents de microalgues i microalgues amb palla de blat al 50% (Taula 5.6).

**Taula 5.6.** Proporcions de carboni orgànic i nitrogen totals.

	Microalgues	Palla de blat	Afluent de codigestió
Carboni orgànic total (g/L)	2.89	3.58	1.49
Nitrogen total (g/L)	0.48	0.03	0.02
Ràtio carboni/nitrogen	5.97	106.48	63.86

## 5.2. Producció de biogàs

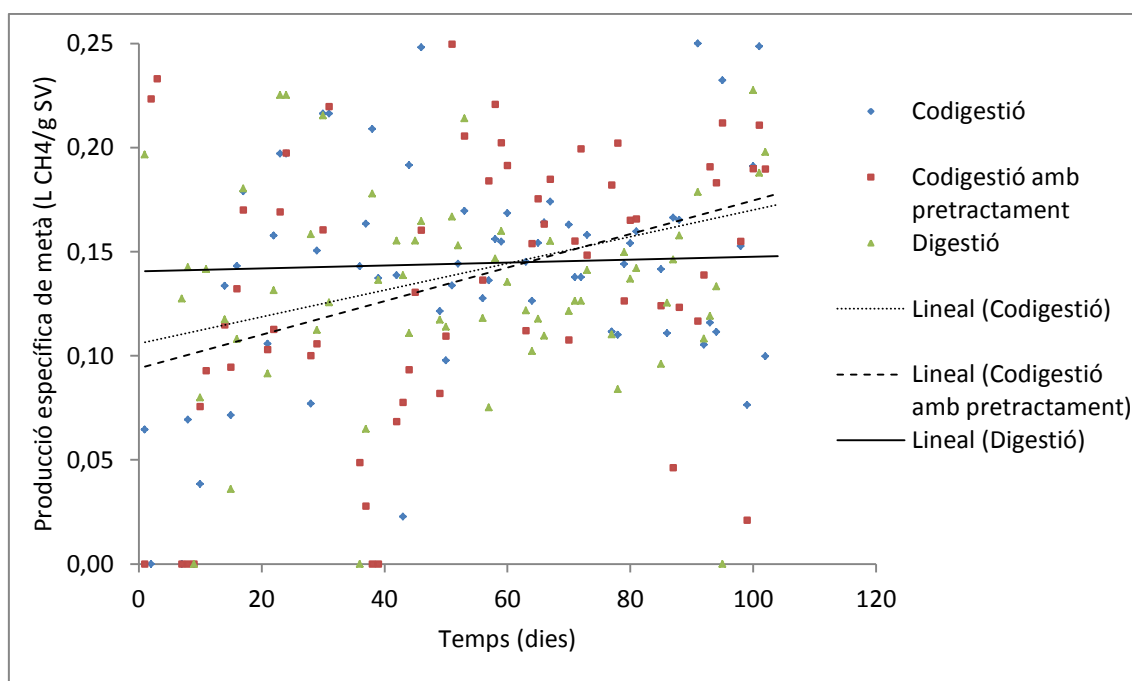
A partir de la quantificació de producció de biogàs en els digestors, la proporció de metà i la concentració de sòlids volàtils s'avaluava diàriament la producció i el rendiment o producció específica de metà.



### 5.2.1. Producció específica de metà diària

Com es mostra en la figura 5.9, la producció específica de metà diària pateix variacions al llarg del temps d'estudi. Diferents problemes amb els comptadors de gas i amb els tubs d'entrada i sortida dels digestors fan que els resultats obtinguts presentin una gran variabilitat. És per això que per a analitzar la producció de metà global del procés s'estudiaran només les setmanes on els reactors funcionen adequadament.

No obstant, la figura 5.9 serveix per veure la tendència a llarg termini dels tres digestors. Mentre que la producció específica de metà en el reactor de digestió és manté pràcticament constant al llarg de l'estudi, els reactors de codigestió experimenten un augment de producció. Cal tenir en compte que inicialment tots tres eren alimentats amb el mateix substrat i que a partir dels 50 dies es comencen a alimentar amb els diferents substrats indicats en apartats anteriors. És a partir de llavors quan els dos reactors de codigestió experimenten un increment en la producció específica de metà. A més, encara que la diferència no és massa significativa en aquesta figura, la tendència en la producció del digestor on s'aplica el pretractament és creixent i amb un pendent superior a la del reactor de codigestió sense pretractament. Per tant, aquest tractament termoquímic previ comporta un increment en la producció respecte del digestor sense pretractar.

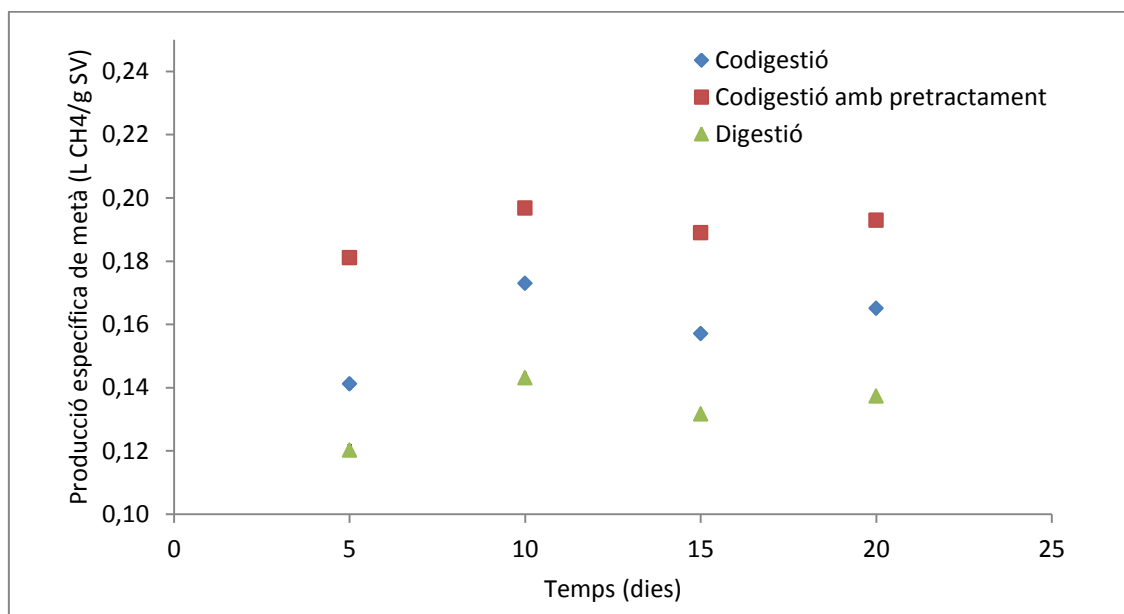


**Figura 5.9.** Variació temporal de la producció específica de metà.

### 5.2.2. Producció específica de metà setmanal

A la figura 5.10 està representada la producció específica de metà setmanal durant un temps de retenció hidràulic (20 dies) en el qual els reactors van funcionar correctament.

Es pot observar com la codigestió de microalgues i palla de blat es tradueix en una major producció específica de metà, d'entre 0.14 i 0.17 L CH<sub>4</sub>/g SV que en el cas de la digestió de microalgues com a únic substrat, que és d'entre 0.12 i 0.14 L CH<sub>4</sub>/g SV. A més, es veu l'eficàcia del pretractament termoquímic en el substrat ja que el digestor on s'aplica obté dades de producció d'entre 0.18 i 0.20 L CH<sub>4</sub>/g SV, superiors a les dades ja comentades del reactor de codigestió sense pretractament, que eren d'entre 0.14 i 0.17 L CH<sub>4</sub>/g SV.



**Figura 5.10.** Variació temporal de la producció específica de metà durant un temps de retenció hidràulic.

### 5.2.3. Producció de metà global del procés

En la taula 5.7 es resumeixen les dades més significatives relatives a la producció de biogàs de cada un dels digestors.

**Taula 5.7.** Producció global dels digestors. Valors mitjans i desviació estàndard (entre parèntesi).

	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Velocitat de càrrega orgànica (g SV/L·d)	1.12 (0.07)	1.12 (0.06)	1.11 (0.07)
Producció de metà (L CH <sub>4</sub> /L·d)	0.15 (0.07)	0.16 (0.01)	0.20 (0.01)
Rendiment de metà (L CH <sub>4</sub> /g SV)	0.14 (0.01)	0.16 (0.02)	0.19 (0.01)
Contingut de metà en el biogàs (%)	67.7 (0.25)	66.1 (3.23)	67.4 (1.19)

Durant l'estudi s'observa com la codigestió de dos substrats, les microalgues i la palla de blat, fa augmentar la producció i el rendiment del metà. Aquest increment es produeix per a velocitats de càrrega orgànica molt similars, al voltant de 1.1-1.2 g SV/L·d. A més, la proporció de metà produït respecte al total de biogàs és també pràcticament la mateixa, entre el 66% i el 68%.

Mentre les microalgues com a únic substrat produeixen 0.15 L CH<sub>4</sub>/L·d i tenen una producció específica de 0.14 L CH<sub>4</sub>/g SV, la codigestió dels dos substrats constata una producció de 0.16 L CH<sub>4</sub>/L·d i una producció específica de 0.16 L CH<sub>4</sub>/g SV. Per tant, l'increment en la producció de metà en el reactor de codigestió assoleix el 6% respecte del reactor de digestió de microalgues, mentre que l'augment en la producció específica és d'un 16%.

A més, l'aplicació del pretractament termoquímic a la codigestió encara millora aquests resultats, aconseguint una producció de 0.20 L CH<sub>4</sub>/L·d i una producció específica de 0.19 L CH<sub>4</sub>/g SV. Això implica que l'aplicació de la codigestió amb pretractament comporta uns augments del 32% i 39% en la producció i la producció específica de metà, respectivament.

En relació amb els paràmetres de control analitzats prèviament, s'observa en la taula 5.8 com una major producció de metà està associada a una major eliminació de sòlids volàtils. A partir de la degradació de la matèria orgànica durant la digestió es produeix biogàs i, per tant, té sentit que una major eliminació de sòlids volàtils estigui relacionada amb un augment en la producció de biogàs.

**Taula 5.8.** Comparació entre paràmetres. Valors mitjans i desviació estàndard (entre parèntesi).

	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Producció de metà (L CH <sub>4</sub> /L·d)	0.15 (0.07)	0.16 (0.01)	0.20 (0.01)
Rendiment de metà (L CH <sub>4</sub> /g SV)	0.14 (0.01)	0.16 (0.02)	0.19 (0.01)
Eliminació de sòlids volàtils (%)	36.4 (2.85)	38.9 (2.69)	43.6 (5.19)

Tot i que no hi ha estudis previs on s'hagi realitzat la codigestió de microalgues amb palla de blat amb l'aplicació d'un pretractament termoquímic, a continuació es realitza una comparació de resultats amb altres estudis.

Wang et al. (2013) van analitzar el procés de digestió anaeròbia amb *Chlorella sp.*, gènere de microalgues majoritari en aquest estudi. A una temperatura de 37°C i amb un temps de retenció hidràulic de 35 dies, la producció específica de metà obtinguda era de 0.12 L CH<sub>4</sub>/g SV. En aquest estudi la producció obtinguda és major, concretament de 0.14 L CH<sub>4</sub>/g SV, per a la mateixa temperatura de digestió però amb un temps de retenció hidràulic de 20 dies. Per tant, s'observa que la producció s'incrementa quan disminueix el temps de retenció hidràulic.

Samson i LeDuy (1983) també van realitzar la digestió de microalgues del gènere *Spirulina maxima* amb pretractament tèrmic a temperatures de 50 i 150°C, obtenint un augment en la producció de metà del 20 i 43%. Aquesta espècie de microalgues comporta produccions de biogàs semblants a les de la *Chlorella sp.* (Becker, 2004). En el nostre cas, amb una temperatura de pretractament de 75°C la producció de metà és del 39%, valor situat en el rang dels obtinguts en aquell estudi. Caldria veure quina és la influència de l'òxid de calci en el procés, ja que en aquest cas no s'ha utilitzat un pretractament tèrmic sinó termoquímic.

Passos i Ferrer (2014) també van avaluar l'efecte d'aplicar un pretractament tèrmic en la digestió de les microalgues. Per a una temperatura de 75°C i un temps de retenció hidràulic de 20 dies, mateixes dades que en l'estudi realitzat, la producció de metà era de 0.20 L CH<sub>4</sub>/L·d i la producció específica era de 0.30 L CH<sub>4</sub>/g SV. En aquest estudi s'ha obtingut la mateixa producció de metà, que és de 0.20 L CH<sub>4</sub>/L·d. El rendiment, no obstant, és notablement inferior (0.19 L CH<sub>4</sub>/g SV). Aquesta diferència està relacionada amb la concentració de sòlids volàtils dels afluents, que era superior a la que es podia degradar. Per tant, es pot veure com la presència de l'òxid de calci en el pretractament no fa variar els resultats de producció de metà de manera substancial. Per tant, s'hauria de reconsiderar si el pretractament utilitzat és el més adient per optimitzar el procés.

Pel que fa a l'addició de palla de blat al substrat, Zhong et al. (2012) van avaluar també el seu efecte. La mescla de microalgues marines amb palla va augmentar la producció de biogàs en un 62%. En aquest cas, l'augment en la producció és només del 16%. Aquest fet es pot atribuir al tipus de microalgues que s'està utilitzant.

Respecte a l'addició d'altres tipus de substrats, com els fangs de depuradora, no es pot avaluar l'efecte de la palla de blat en la producció de biogàs. Wang et al. (2013), per exemple, van avaluar l'efecte d'afegir fangs a la digestió anaeròbia de *Chlorella sp.* en reactors batch. Com a resultat van obtenir un increment en la producció de biogàs del 79% amb quantitats variables de fangs i microalgues. Aquest valor és molt superior al 19% obtingut en aquest estudi amb palla de blat però no és representatiu ja que els paràmetres operacionals són diferents, des del percentatge de sòlids volàtils al tipus de reactor o el temps de retenció hidràulic.

Per tant, es pot concloure que els resultats obtinguts són coherents en si mateixos i també en relació a altres estudis anteriors, salvant les diferències operacionals que existeixen entre ells. Cal tenir en compte que el rendiment del metà depèn de les condicions d'estudi que s'estableixin, com el temps de retenció hidràulic i la temperatura de pretractament. En general, quant més grans siguin aquests dos paràmetres, major serà la degradació de la matèria i també augmentarà el rendiment en la producció de biogàs. No obstant, cal buscar un equilibri energètic, ja que augmentar aquests paràmetres implica la necessitat d'emprar una major quantitat d'energia.

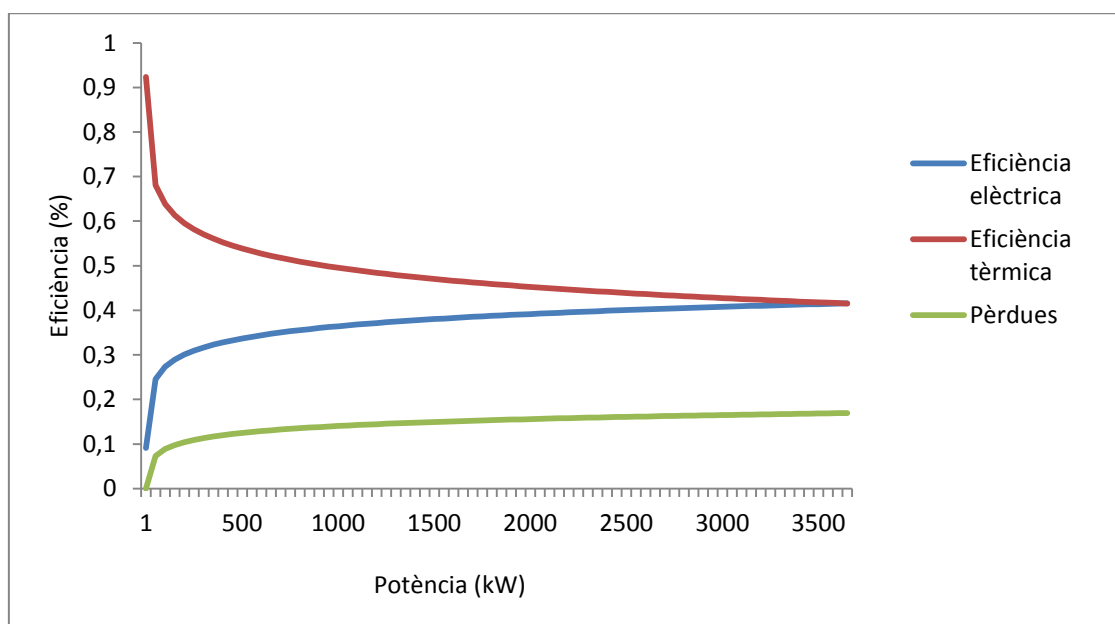
També cal destacar a partir dels resultats obtinguts que l'addició de palla de blat a la digestió anaeròbia de les microalgues té un efecte positiu en termes de producció de biogàs i de rendiment de la mateixa. Alhora, l'aplicació del pretractament termoquímic millora les condicions i resultats de la digestió pel que fa a producció de biogàs, però no s'obtenen resultats gaire diferents als de l'aplicació d'un pretractament tèrmic sense òxid de calci, com es desprèn d'estudis anteriors.

### 5.3. Viabilitat energètica

La viabilitat energètica i econòmica de l'estudi realitzat es va dur a terme a partir de les dades de producció d'energia dels reactors. Per aconseguir unes dades fiables es va considerar un període de temps en el qual els digestors funcionaven correctament i tenien una producció relativament constant.

#### 5.3.1. Eficiència de conversió de l'energia

Per realitzar l'anàlisi es va considerar un sistema de cogeneració, és a dir, producció simultània d'energia tèrmica i energia elèctrica. En la figura 5.11 es poden observar les eficiències de conversió de l'energia produïda en energia tèrmica i elèctrica en funció de la potència primària del combustible. Aquestes estan calculades a partir de les equacions 4.22 i 4.23 citades en apartats anteriors.



**Figura 5.11.** Eficiències d'un sistema de cogeneració en funció de la potència primària.

A partir de la producció de metà de cada digestor es va determinar la potència primària del biogàs produït. En el reactor de digestió de microalgues la potència primària era de 124 kW a partir de 0.15 L CH<sub>4</sub>/L·d de producció. En el reactor de codigestió es va obtenir una potència primària de 133 kW a partir de la producció de metà que era de 0.16 L CH<sub>4</sub>/L·d. En el reactor de codigestió amb pretractament termoquímic es va obtenir una potència primària de 166 kW a partir de la producció, que en aquest cas era de 0.20 L CH<sub>4</sub>/L·d.

Amb aquestes dades i usant les equacions 4.22 i 4.23 s'obtenen les eficiències corresponents a cada reactor, com es detalla en la taula 5.9. S'observa com el reactor de codigestió presenta unes eficiències pràcticament idèntiques a les del reactor de digestió de microalgues com a únic substrat. En canvi, el reactor del pretractament té una eficiència elèctrica lleugerament

major que els altres dos, mentre que en termes d'eficiència tèrmica es produeix el comportament contrari. No obstant, les diferències són mínimes.

**Taula 5.9.** Eficiències del sistema de cogeneració i pèrdues.

Paràmetre	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Potència primària (kW)	124	133	166
Eficiència tèrmica	0.62	0.62	0.61
Eficiència elèctrica	0.28	0.28	0.29
Pèrdues	0.09	0.10	0.10

### 5.3.2. Balanç energètic

A partir de les eficiències obtingudes es poden calcular els balanços d'energia tèrmica, d'energia elèctrica i global del procés.

Pel que fa al balanç d'energia tèrmica els resultats obtinguts es mostren en la taula 5.10.

**Taula 5.10.** Resultats del balanç d'energia tèrmica.

Paràmetre	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Energia tèrmica consumida, $E_{i,t}$ (GJ/d)	7.79	7.79	12.55
Energia tèrmica produïda, $E_{o,t}$ (GJ/d)	7.51	7.96	9.64
Balanç d'energia tèrmica, $\Delta E$ (GJ/d)	-0.28	0.17	-2.91
Relació $E_{o,t}/E_{i,t}$	0.96	1.02	0.77

D'aquests resultats es desprèn que el reactor de codigestió té pràcticament un equilibri d'energia tèrmica, ja que la diferència entre l'energia consumida i la produïda és molt petita. Per aquest motiu la relació d'energia tèrmica és lleugerament superior a 1, amb un valor de 1.02 concretament. El procés, doncs, seria viable però els guanys no serien rellevants. Ja que l'excedent d'energia seria només del 2%.

En el reactor de codigestió amb pretractament termoquímic, en canvi, el balanç és negatiu i la relació d'energia tèrmica és menor de 1, amb un valor de 0.76. Això implica que l'energia consumida és major que l'energia produïda. Per tant, en aquest cas el sistema no cobreix les necessitats tèrmiques i el procés no seria viable. Es produeix un dèficit d'energia del 23%.

Finalment, en el reactor control el balanç també és lleugerament negatiu, ja que la relació d'energia tèrmica és de 0.96. En aquest cas es produeix un dèficit d'energia del 4%.

Pel que fa al balanç d'energia elèctrica els resultats obtinguts es mostren en la taula 5.11.

**Taula 5.11.** Resultats del balanç d'energia elèctrica.

Paràmetre	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Energia elèctrica consumida, $E_{i,e}$ (GJ/d)	0.78	0.78	0.78
Energia elèctrica produïda, $E_{o,e}$ (GJ/d)	3.39	3.65	4.66
Balanç d'energia elèctrica, $\Delta E$ (GJ/d)	2.61	2.87	3.88
Relació $E_{o,e}/E_{i,e}$	4.35	4.68	5.97

D'aquests resultats es desprèn que el reactor de digestió té un balanç d'energia elèctrica positiu, ja que l'energia consumida és considerablement més petita que l'energia produïda. Per aquest motiu la relació d'energia tèrmica és molt superior a 1, amb un valor de 4.35 concretament. El procés, doncs, seria viable i l'excedent d'energia elèctrica seria del 335%.

En el cas del reactor de codigestió, la situació és més favorable, amb un balanç més positiu. La relació d'energia elèctrica és també molt superior a 1, amb un valor de 4.68. Per tant, en aquest cas el sistema també seria viable. Es produeix un excedent d'energia elèctrica del 368%.

Finalment, el reactor de codigestió amb pretractament termoquímic encara millora les dades del reactor anterior. La relació d'energia elèctrica és també molt superior a 1, amb un valor de 5.97. Això implica que l'energia produïda és molt major que l'energia consumida. Per tant, aquest cas seria el més viable dels tres, ja que es produeix un excedent d'energia elèctrica del 665%.

En termes globals, el balanç energètic del procés es resumeix en la taula 5.12.

**Taula 5.12.** Resultats del balanç global de cogeneració.

Paràmetre	Digestió	Codigestió	Codigestió amb pretractament
Energia total consumida, $E_i$ (GJ/d)	8.57	8.57	13.33
Energia total produïda, $E_o$ (GJ/d)	10.90	11.61	14.30
Balanç d'energia total, $\Delta E$ (GJ/d)	2.33	3.04	0.97
Relació $E_o/E_i$	1.27	1.35	1.07

Com es veu en els resultats, els tres reactors tenen relacions d'energia superiors a 1 i, per tant, són viables energèticament. Els valors d'energia consumida són en els tres casos inferiors als corresponents d'energia produïda. Tot i que en el cas del pretractament el balanç d'energia tèrmica era negatiu, el gran excedent d'energia elèctrica produït compensa la carència.

S'observa com la codigestió dels dos substrats produeix un balanç més positiu que la digestió de microalgues com a únic substrat. Cal destacar també que el balanç en el cas de la codigestió és molt més positiu en el cas de no aplicar el pretractament, ja que aquest comporta una gran despesa energètica. No obstant, es pot concloure que l'aplicació del pretractament és sostenible ja que hi ha un guany d'energia al final del procés. En el cas del reactor de la codigestió amb pretractament es produeix un excedent energètic del 7%, mentre que sense pretractament aquest benefici assoleix el 35%. El cas de la digestió de microalgues es troba entre aquests dos valors, amb un benefici del 27%.

### 5.3.3. Viabilitat econòmica del pretractament

Un cop avaluada la sostenibilitat del procés en termes energètics, cal avaluar si l'aplicació del pretractament seria viable econòmicament o no. Per a analitzar-ho es va comparar el preu de l'òxid de calci emprat en el pretractament termoquímic i el preu de l'electricitat produïda, tots dos en relació amb la quantitat de sòlids volàtils.

Com es pot veure en la taula 5.13, a Espanya, on el preu de l'energia obtinguda a partir del biogàs és de 0.13 €/kWh i el preu de l'òxid de calci és 1,5 €/kg, no seria viable econòmicament.

**Taula 5.13.** Resultats del balanç econòmic.

Paràmetre	Cost
Cost de l'òxid de calci (€/t ST)	180
Benefici per energia produïda (€/t ST)	12



## 6. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS

### 6.1. Conclusions

A partir de l'estudi realitzat sobre la codigestió de microalgues i palla de blat i l'aplicació d'un tractament termoquímic previ les principals conclusions obtingudes són les següents:

- En termes de producció de biogàs, la producció específica de metà mitjana del reactor de codigestió era de 0.16 L CH<sub>4</sub>/L·d amb un percentatge de metà en el biogàs del 66%. En el reactor on es realitzava la digestió de microalgues com a únic substrat la producció específica de metà mitjana era de 0.14 L CH<sub>4</sub>/L·d amb un percentatge de metà en el biogàs del 68%. Per tant, l'addició de palla de blat al substrat té un efecte en la producció de metà que es tradueix en un augment del 16%.
- Al reactor on es realitzava la codigestió de microalgues i palla de blat amb l'aplicació d'un pretractament termoquímic, la producció específica de metà mitjana era de 0.19 L CH<sub>4</sub>/L·d amb un percentatge de metà en el biogàs del 67%. En el reactor on es realitzava la codigestió sense pretractament la producció específica de metà mitjana era de 0.16 L CH<sub>4</sub>/L·d. Per tant, l'aplicació del tractament termoquímic previ té un efecte en la producció de metà que es tradueix en un augment del 23%. A més, si es compara el reactor de codigestió amb pretractament amb el reactor de digestió de microalgues com a únic substrat l'augment en la producció específica de metà és d'un 39%. No obstant, aquest augment és semblant als obtinguts en altres estudis sense utilitzar òxid de calci en el pretractament.
- A partir del seguiment periòdic dels diferents paràmetres ambientals i operacionals de la digestió anaeròbia s'ha observat com la codigestió dels dos substrats produeix un augment en l'eliminació de sòlids volàtils degut a la millor biodegradabilitat de l'afluent. A més, l'aplicació del pretractament fa que aquest increment sigui major. Pel que fa al nitrogen amoniacal i el pH, ambdós paràmetres es trobaven en el rang acceptable de valors. La quantitat de metà produït era semblant en els tres reactors, independentment del substrat introduït.
- Amb els valors obtinguts al laboratori es constata una relació entre els diferents paràmetres. Una major producció de biogàs estava lligada a una major eliminació de sòlids volàtils, així com una menor concentració de sòlids volàtils en els efluent.
- El balanç energètic realitzat va demostrar la viabilitat de la codigestió anaeròbia de les microalgues i la palla de blat i també de l'aplicació d'un pretractament termoquímic al substrat. El procés de codigestió dels substrats va comportar un excedent d'energia total del 35%. En el cas del procés de codigestió amb el pretractament termoquímic aquest es reduïa a un 7%, degut a la major quantitat d'energia necessària. No obstant, en ambdós casos el balanç era positiu. En termes econòmics, en canvi, l'aplicació del

pretractament no era sostenible per tenir l'òxid de calci emprat un cost major que el benefici obtingut per la producció d'energia.

## 6.2. Recomanacions

Arran dels resultats i conclusions obtingudes en el present treball es poden presentar un seguit de recomanacions per acabar de completar i millorar l'estudi.

Com s'ha citat en apartats anteriors, el funcionament dels digestors va condicionar l'estudi, aportant dades de producció de biogàs molt variables al llarg de l'assaig. És per això que per acabar de constatar els beneficis de l'addició de palla de blat a la digestió anaeròbia de les microalgues caldria realitzar un estudi més llarg.

Pel que fa al mètode de treball, s'han observat diferents problemes deguts a l'addició de palla de blat al substrat. Alguns resultats, com els de la demanda química d'oxigen, no eren fiables degut a que la metodologia no era l'adequada per a aquest tipus de substrat. Caldria doncs estudiar altres vies de càlcul i metodologies dels diferents paràmetres que s'adaptessin millor a les característiques d'aquest substrat.

En quant al balanç energètic, en aquest estudi només s'avalua la producció i despesa d'energia en els reactors. Per tenir un balanç energètic global i més acurat caldria tenir en compte altres etapes del procés, com l'energia de les llacunes d'alta càrrega d'on s'obtenien les microalgues.

A més, es podrien avaluar altres pretractaments que fossin més econòmics i que tinguessin un major efecte en els resultats, com per exemple els de tipus enzimàtic. Aquest estudi també seria complex, doncs per obtenir bons resultats la solució òptima és l'aplicació d'una combinació de diferents tipus d'enzims.

## BIBLIOGRAFIA

- APHA-AWWA-WPCF (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Veintena ed. Washington.
- Becker, E. (2004). Microalgae in human and animal nutrition. En: A. Richmond, ed. *Handbook of microalgal culture*. Oxford: Blackwell Publishing, 312-51.
- Brown, M., Jeffrey, S., Volkman, J. i Dunstan, G. (1997). Nutritional properties of microalgae for mariculture. *Aquaculture* 151, 315-31.
- Campos, E., Elías, X. i Flotats, X. (2012). Procesos biológicos: la digestión anaerobia y el compostaje. En: *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 618-644.
- Cecchi, F., Pavan, P. i Mata-Alvarez (1996). Anaerobic co-digestion of sewage sludge: application to the macroalgae from the Venice lagoon. *Resources, Conservation and Recycling* 17, 57-66.
- Craggs, R., Heubeck, S., Lundquist, T. i Benemann, J. (2011). Algae biofuel from wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Science and Technology* 63(4), 660-5.
- Cyanotech (2015) [En línia] Disponible a: <http://www.cyanotech.com/company/facility.html/> [Últim accés: 9 juny 2016].
- Faleschini, M., Esteves, J. i Valero, M. (2012). The effects of hydraulic and organic loadings on the performance of a full-scale facultative pond in a temperate climate region (Argentine Patagonia). *Water Air Soil Pollut.* 223(5), 2483-2493.
- Ferrer, I., Serrano, E., Ponsá, S., Vázquez, F., Font, X. (2009). Enhancement of thermophilic anaerobic sludge digestion by 70 °C pretreatment: Energy considerations. *Journal of Residuals Science* 6, 11-18.
- Flotats, X. (1995). Tractament anaerobi d'aigües residuals i residus de forta càrrega: paràmetres de disseny i tecnologies en ús. Lleida: Paperkite Editorial.
- Flotats, X. (1997). Aprofitament Energètic de residus orgànics. 1ª ed. Lleida: Paperkite Editorial.
- Flotats, X. i Sarquella, L. (2008). Producció de biogàs per codigestió anaeròbia. [En línia] Disponible a: [http://icaen.gencat.cat/web/.content/06\\_relacions\\_institucionals\\_i\\_comunicacio/04\\_publicacions/quadern\\_practic/arxius/01\\_produccio\\_biogas.pdf](http://icaen.gencat.cat/web/.content/06_relacions_institucionals_i_comunicacio/04_publicacions/quadern_practic/arxius/01_produccio_biogas.pdf) [Últim accés: 09 juny 2016].
- Flotats, X. (2013). *Bioenergia de residus i subproductes orgànics degradables*. Congrés d'Energia de Catalunya. Lleida 2013.

- García, J., Hernández-Mariné, M. i Mujeriego, R. (1998). Tratamiento de aguas residuales urbanas mediante lacunas de alta carga: evaluación experimental. *Ingeniería del Agua* 5(2), 35-50.
- Gerardi, M.H. (2003). The Microbiology of Anaerobic Digesters. *Wastewater Microbiology Series*.
- Golueke, C., Oswald, W. i Gotaas, H. (1957). Anaerobic digestion of algae. *Appl. Microbiol.* 5(1), 47-55.
- González-Fernández, C., Sialve, N. i Steyer, J. (2011). Impact of microalgae characteristics on their conversion to biofuel. Part II: Focus on biomethane production. *Biofuel, Bioproducts and Biorefining* 6, 205-218.
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N. i Steyer, J. (2012). Thermal pretreatment to improve methane production of Scenedesmus biomass. *Biomass and Bioenergy* 40, 105-111.
- IDAE, I. p. I. D. y. A. d. I. E., (2007). Biomasa: Digestores anaerobios. [En línia] Disponible a: [http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos\\_10737\\_Biomasa\\_digestores\\_07\\_a996b846.pdf](http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10737_Biomasa_digestores_07_a996b846.pdf) [Últim accés: 9 juny 2016].
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 1737-1744.
- Lee, A., Lewis, D. i Ashman, P. (2013). Force and energy requirements for microalgae cell disruption: an atomic force microscope evaluation. *Bioresource Technology* 128, 199-206.
- Lu, J., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Mladenovska, Z., Ahring, B.K. (2008). Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyperthermophilic prehydrolysis step. *Journal of Environmental Management* 88, 881-889.
- Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 19, 363-370.
- Mahdy, A., Mendez, L., Ballesteros, M., González-Fernández, C. (2014). Enhanced methane production of *Chlorella vulgaris* and *Chlamydomonas reinhardtii* by hydrolytic enzymes addition. *Energy Conversion and Management*, 85, 551-557.
- Mehrabadi, A. C. et al. (2015). Wastewater treatment high rate algal pond (WWT HRAP) for low-cost biofuel production. *Bioresource Technology*, 184, 202-214.
- Méndez, L., Mahdy, A., Ballesteros, M., González-Fernández, C. (2014). Methane production of thermally pretreated *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus* sp. biomass at increasing biomass loads. *Applied Energy*, 129, 238-242.
- Metcalf and Eddy (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. Cuarta ed. Boston: McGraw-Hill Education.

- Mussnug, J., Klassen, V., Schluter, A. i Kruse, O. (2010). Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. *Journal of Biotechnology* 150, 51-56.
- OILGAE (2014) [En línia] Disponible a: <http://www.oilgae.com/> [Últim accés: 9 juny 2016].
- Oswald, W. (1995). Ponds in the twenty-first century. *Water Science and Technology* 31(12), 1-8.
- Park, J., Craggs, R. i Shilton, A. (2011). Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology* 102(1), 35-42.
- Passos, F. i Ferrer, I. (2014). Microalgae conversion to biogas: Thermal pretreatment contribution on net energy production. *Environmental Science Technology* 48, 7171-7178.
- Passos, F., Solé, M., García, J. i Ferrer, I. (2013). Impact of low temperature pretreatment on the anaerobic digestion of microalgal biomass. *Bioresource Technology* 138, 79-86.
- Passos, F., Solé, M., García, J. i Ferrer, I. (2014). Impact of low temperature pretreatment on the anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment. *Water Research* 49(1), 351-359.
- Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas, J.J., Bécares, E., García, J. (2007) Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: a comparative study. *Ecological Engineering* 30, 312-319.
- Samson, R. i LeDuy, A. (1983). Influence of mechanical and thermochemical pretreatments of anaerobic digestion of *Spirulina maxima* algal biomass. *Biotechnology Letters* 5, 671-676.
- Schwede, S., Rehman, Z.U., Gerber, M., Theiss, C., Span, R. (2013). Effects of thermal pretreatment on anaerobic digestion of *Nannocloropsis salina* biomass. *Bioresour. Technol.* 143, 505-511.
- Skoog, D., Holler, J., Nieman, T. (2008). Principios de análisis instrumental. Ed. 6. Madrid: Editorial McGraw-Hill.
- Sialve, B., Bernet, N. i Bernard, O. (2009). Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgae biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances* 27, 409-416.
- Solé, M., Passos, F., García, J. i Ferrer, I. (2014). Co-digestion of microalgae and primary sludge as by-products from algal-based wastewater treatment systems. *Proceedings of Biogas Science*. Vienna.
- Solórzano, L. (1969). Determination of ammonia in natural waters by the phenol hypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 799-801.

- Sutherland, D. H.-W., et al. (2015). Enhancing microalgal photosynthesis and productivity in wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology*, 184, 222-229.
- Vivekanand, V., Eijsink, V., Horn, S. (2011). Biogas production from the Brown seaweed *Saccharina latissima*: thermal pretreatment and codigestion with wheat straw. *Journal of Applied Phycology*.
- Wang, G., Gavala, H.N., Skiadas, I.V. i Ahring, B.K. (2009). Wet explosion of wheat straw and codigestion with swine manure: Effect on the methane productivity. *Waste Management* 29, 2830-2835.
- Wang M., Sahu A.K., Rusten B. i Park, C. (2013). Anaerobic co-digestion of microalgae *Chlorella* sp. and waste activated sludge. *Bioresource Technology* 142, 585-590.
- Yang, Q., Luo, K., Li, X.-m., Wang, D.-b., Zheng, W., Zeng, G.-m., et al. (2010). Enhanced efficiency of biological excess sludge hydrolysis under anaerobic digestion by additional enzymes. *Bioresource Technology*, 101, 2924-2930.
- Zhong, W., Zhang, Z., Luo, Y., Qiao, W., Xiao, M., Zhang, M. (2012). Biogas productivity by co-digesting Taihu blue algae with corn straw as an external carbon source. *Bioresource Technology* 114, 281-286.